# UEBER EINIGE METHODEN

DER

# BESTIMMUNG DER SALPETERSÄURE.

VON

JOSEF MARIA EDER.

ALS MANUSCRIPT GEDRUCKT.

WIEN 1875.

DRUCK VON FRIEDRICH JASPER IN WIEN.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553624_0081

# Vorwort.

Die vorliegende Arbeit hat die Vergleichung der quantitativen Bestimmungs-Methoden der Salpetersäure zum Gegenstand und umfasst nicht nur eine auf selbstständigen Untersuchungen beruhende Kritik derselben, sondern ich lege hiemit auch meine auf Grund dieser Analysen vorgenommenen Modificationen oder wesentlichen Aenderungen jener Methoden vor, welche mir solche zu verlangen schienen.

Zur leichteren Uebersicht theilte ich das Material in verschiedene Gruppen und sonderte insbesondere wiederum meine eigenen Arbeiten von jenen bereits von anderen Chemikern publicirten. Aus demselben Grunde that ich aller einschlägigen Arbeiten sammt genauer Quellenangabe Erwähnung und bestrebte mich zugleich, die ebenso interessante als lehrreiche Entwicklung jeder Bestimmungsmethode zu beschreiben, wodurch die Arbeit einigermassen voluminös wurde, aber der Ueberblick über das gesammte Material erleichtert wurde. Ich hielt diesen Weg für nothwendig, weil ich bei einigen Methoden zu älteren Verfahren zurückkehren musste und diese, sonderbar genug, zu richtigeren Resultaten führten als neuere.

Dies gilt namentlich von den Bestimmungen der Salpetersäure durch Umwandlung derselben in Ammoniak, über welche Methode sich die widersprechendsten Angaben finden, so dass kein anderer Ausweg blieb, als alle sowohl älteren als neueren Arbeiten zu wiederholen, um ein Urtheil abgeben zu können, respective die Bedingungen, unter welchen die Methode befriedigende Resultate gibt, ausmitteln zu können.

Die Verluste oder den etwaigen Ueberschuss an gefundener Salpetersäure im Vergleich zu der angewandten Menge habe ich immer nur in den absoluten Zahlen angegeben, denn diese scheinen mir einen besseren Anhaltspunkt zu geben als Procentzahlen, welche mit der Menge der angewandten Substanz bei gleich grossem Fehler der Methode variiren.

Ich habe bei diesen Arbeiten hauptsächlich die Bedingungen einer exacten Analyse im Auge gehabt, dabei aber auch die zu denselben nöthigen Mittel, wo es anging, vereinfacht und so auch den Anforderungen des technischen Chemikers gerecht zn werdeu versucht.

Die Bestimmungsmethode mit Chromoxyd wurde im Laboratorium des Hrn. Prof. Hlasiwetz unter Leitung des Hrn. Prof. Weselsky, die anderen analytischen Arbeiten im Laboratorium des Hrn. Prof. F. Schneider vorgenommen, welchen Herren Professoren meinen Dank für ihre freundliche Unterstützung auszudrücken, ich mich für verpflichtet halte.

# Historischer Ueberblick.

Alle alten Methoden der Bestimmung der Salpetersäure waren nur auf die Ermittlung des Reingehaltes von Salpeter gerichtet, weil dieser für die Pulverfabrikation von ausserordentlicher Wichtigkeit ist. Vor dem Jahre 1773 begnügte man sich damit, eine gewisse Menge Salpeter in einem eisernen Löffel zu glühen, um durch das Abbrennen und Verknistern die relative Menge von dem Salpeter und dem Kochsalz zu bestimmen.

In dem genannten Jahre schlug Guyton de Morreau ein analytisches Mittel vor, welches in der aufeinanderfolgenden Anwendung des Alkohols und des Bleinitrates bestand. Dieses noch sehr unvollkommene und schwierig auszuführende Verfahren prüfte Lavoisier, verwarf aber die Methode auf Grund seiner Untersuchungen.

Endlich glaubte man im Jahre 1789 seinen Zweck erreicht zu haben; Riffault hatte die ingeniöse Idee, den Alkohol durch eine gesättigte Salpeterlösung zu ersetzen. Lavoisier griff diesen Vorschlag auf und verlieh ihm die Stütze seiner grossen Autorität. Jedoch geleitet durch einen Versuch Geoffroy's, wie er selbst sagt, zeigte er, dass das Chlornatrium die Auflösung einer beträchtlichen Menge von Salpeter bewirkt.

Man entwarf eine Correctionstabelle, in welcher man die Wirkung der in der Probe gefundenen Salzmenge zu bestimmen suchte; auch jetzt noch waren die Producte der Raffinerie mit der Probe nicht übereinstimmend.

Die Akademie der Wissenschaften in Paris nahm auf Vorschlag Berthollet's und Fourcroy's das Verfahren als Norm an, wie es von Lavoisier ausgebildet war. Ungeachtet dieses günstigen Berichtes kamen von vielen Seiten Klagen über die Ungenauigkeit dieses Verfahrens. Alle Klagen wurden jedoch von der von der Akademie aufgestellten Commission zurückgewiesen und nach einigen unbedeutenden Aenderungen die Instructionen im Jahre 1797 endgiltig fixirt; sie sind noch heute im Gebrauch.

Der Umstand, dass nur Kalisalpeter und zwar nur mit Chlornatrium verunreinigter Salpeter auf seine Reinheit mittelst dieser Methode geprüft werden kann, machte ein allgemeiner anwendbares Verfahren wünschenswerth.

Grossart war der Erste, welcher ein solches angab, indem er die Salpetersäure durch Wechselwirkung mit Eisenoxydul zu bestimmen suchte. Es lassen sich nach seiner Vorschrift zwar keine genügenden Resultate erzielen, aber es liegt derselbe Gedanke zu Grunde, wie dem Pelouze'schen, später von Fresenius vervollkommneten Verfahren.

In kurzen Zwischenräumen folgten dann die Publicationen jener Methoden, welche das bei dieser Reaction entwickelte Stickoxyd bestimmten (Schlösing u. a.) und solcher, welche sich auf die Umwandlung der Salpetersäure in Ammoniak gründen (Harcourt, Siewert u. a.).

Die weitere Entwicklung dieser Methoden, sowie die Beurtheilung der nach meinen Versuchen damit erzielbaren Resultate, werden in Folgendem im Detail beschrieben werden.

---

## Ueber die quantitative Bestimmung der Salpetersäure.

Die Methoden der Salpetersäurebestimmung sind sehr zahlreich. Ich sehe hier ab von jenen allgemeinen Verfahren, freie Säure acidimetrisch zu bestimmen, sowie auch die Elementaranalyse nicht in den Bereich dieser Untersuchungen reicht; nur solche Methoden, welche auf charakteristischen Reactionen der Salpetersäure beruhen und dieselbe in Gemengen mit anderen Säuren nachzuweisen ermöglichen, zog ich in den Kreis meiner Untersuchungen. Da alle Nitrate in Wasser löslich sind, so kann man nicht zu ihrer quantitativen Bestimmung die gewöhnlichen für andere Salze gebräuchlichen Methoden benützen, welche darin bestehen, einen Niederschlag von bekannter Zusammensetzung zu bilden, welcher ausgewaschen, getrocknet und gewogen wird. Es bleiben uns also nur noch zwei Wege übrig; entweder bestimmt man die Menge des Sauerstoffes in dem fraglichen Nitrat, respective die Menge eines anderen durch die Salpetersäure oxydirten Körpers, oder man scheidet den Stickstoff der Salpetersäure als Stickoxyd oder als Ammoniak aus.

Diese Wege sind alle mehr oder weniger schwierig und die vollständige Umsetzung der Salpetersäure hängt von mehreren Factoren ab, so dass es uns nicht Wunder nehmen darf, dass zahlreiche Methoden und Modificationen vorgeschlagen wurden und dass die Einhaltung mancher scheinbar unbedeutender Bedingungen auf das Gelingen von wesentlichem Einfluss sind.

Es lassen sich die quantitativen Bestimmungsmethoden der Salpetersäure in zwei grosse Gruppen theilen.

Die erste Gruppe umfasst alle jene Methoden, nach welchen die Salpetersäure aus der Menge eines anderen durch sie oxydirten Körpers bestimmt wird,

die zweite Gruppe jene, nach welchen die Salpetersäure in eine andere leicht zu wägende oder zu messende Stickstoffverbindung umgewandelt wird; solche Stickstoffverbindungen sind das Stickoxyd und das Ammoniak und je nachdem die Salpetersäure in die eine oder in die andere umgesetzt wird, ergeben sich zwei Unterabtheilungen.

Schon diese kurze Betrachtung zeigt, dass die Methoden der zweiten Gruppe der Individualität der Salpetersäure mehr entsprechen, als die der ersten Gruppe, weil eine oxydirende Wirkung viele andere Säuren zeigen und bei Anwesenheit solcher eine unmittelbare Bestimmung der Salpetersäure unmöglich ist, oder mit anderen Worten, die ersteren lassen eine vielseitigere Anwendung zu, als die letzteren, eine Annahme, die sich in der That durchaus bestätigt, wie die Betrachtung der einzelnen Methoden am deutlichsten zeigt. Dagegen kann man von den Methoden der ersten Gruppe im Allgemeinen sagen, dass sie rascher und leichter durchzuführen sind und in der Praxis mit Vorliebe angewendet werden.

Die

## I. Gruppe der Methoden der Salpetersäurebestimmung

umfasst alle jene Methoden, nach welchen die Salpetersäure aus der Menge eines durch sie oxydirten Körpers bestimmt wird. Natürlich lassen sich nur solche Körper dazu verwenden, welche in Bezug auf die Bestimmung der Quantität der oxydirten Verbindung oder des nicht oxydirten Restes keine weiteren Schwierigkeiten bieten; solche Verbindungen, welche zu diesen Oxydationsbestimmungen dienen sind z. B. Eisenoxydul, Chromoxyd, welche durch die Salpetersäure in ganz genau bestimmten Verhältnissen höher oxydirt werden. Meine Untersuchungen erstrecken sich über jene Verfahren, denen die erwähnten Verbindungen als Ausgangspunkt dienen.

### A. Methoden, welche auf der Oxydation von Eisenoxydul beruhen.

Die Thatsache, dass Eisenoxydulsalze durch Salpetersäure höher oxydirt werden, war schon lange bekannt. Zur Bestimmung dieser Säure wurde sie jedoch lange Zeit nicht gebraucht und doch war es die erste Methode, welche auf dieser Basis gegründet wurde zur Bestimmung von Nitraten.

Gewöhnlich schreibt man Pelouze*) die Priorität dieser Idee zu; es ist dies falsch, wie Pelouze selbst zugibt**), indem

*) Journ. f. prakt. Chem. 40 p. 324.
**) Compt. rend. 24, p. 212.

Grossart*) diese Reaction zuerst zur Bestimmung der Salpetersäure vorschlug, freilich ein ganz unzulängliches Verfahren einschlagend. Pelouze aber gebührt das Verdienst, die Methode erst zu einer brauchbaren gemacht zu haben**); vervollkommt hat sie später Fresenius**).

Die Einwirkung der Salpetersäure auf Eisenoxydulsalze erfolgt nach dem Schema

$$6\ Fe\ Cl_2 + 2\ KNO_3 + 8\ HCl = 4\ H_2\ O + 2\ K\ Cl + 3\ Fe_2\ Cl_6 + N_2\ O_2.$$

Die Bestimmung kann, ausgehend von zwei verschiedenen Grundgedanken, in zwei verschiedenen Weisen ausgeführt werden.

1. Entweder setzt man der durch Schwefelsäure zersetzten Lösung des Nitrates so lange eine Eisenvitriollösung von bestimmtem Gehalt zu, bis das zugesetzte Eisenoxydul nicht mehr in Oxyd verwandelt wird und berechnet aus der Menge der verbrauchten Eisenlösung die Menge der vorhandenen Salpetersäure (Grossart, Mohr); oder 2. man wendet einen Ueberschuss von Eisensalz an und berechnet aus dem noch als Oxydul vorhandenen Reste des Eisens die Salpetersäure oder bestimmt die Menge des gebildeten Eisenoxydes direct (Pelouze, Fresenius, Braun).

Beide Wege wurden betreten, mit Erfolg aber nur der zweite.

a. Das Nitrat wird durch überschüssiges Eisenoxydulsalz zersetzt und das noch unzersetzt vorhandene Eisenoxydul bestimmt.

Diese Methode rührt von Pelouze***) her und war die erste brauchbare und rationelle, welche auf die oxydirenden Eigenschaften der Salpetersäure, d. h. deren Reduction zu Stickoxyd gegründet wurde.

Hat man das unbekannte Nitrat auf eine bekannte Menge von Eisenoxydulsalz wirken lassen, so kann man aus dem nicht oxydirten Rest, der nach Margueritte's†) Methode mit Chamäleonlösung titrirt wird, die Menge der Salpetersäure berechnen. Sie ist also eine Restmethode.

Pelouze (a. a. O.) bediente sich einer salzsauren Lösung von Eisenchlorür, die er darstellt, indem er in der Wärme 2 gr. Clavierdraht in 80—100 C. C. concentrirter Salzsäure in einem 150—200 C. C. fassenden Kölbchen auflöst, welch' letzteres durch einen Stopfen verschlossen ist, der in der Mitte mit einer ausgezogenen Glasröhre versehen ist. Nach erfolgter Lösung bringt

*) Compt. rend. 1847, p. 1.
**) Compt. rend. 24, p. 212; Jour. f. prakt. Chem. 40, p. 324.
***) Annal. d. Chem u. Pharm. 106, p. 217.
†) Annal. d. Chim et d. Phys. 18, p. 244.

man 1.2 gr. Salpeter hinzu und erhitzt nach wieder aufgesetztem Kork rasch zum Sieden. Bald verliert die Flüssigkeit ihre braune Farbe, sie wird gelb und nach 5—6 Min. langem Kochen endlich ganz durchsichtig, worauf man (sammt dem Spülwasser) die Flüssigkeit in einen Kolben giesst und fast bis auf 1 Lit. verdünnt. Durch Titriren mit Kaliumhypermanganat bestimmt man das noch vorhandene Eisenchlorür und berechnet daraus die Menge der Salpetersäure.

Pelouze erkannte sehr wohl, dass bei der ganzen Operation die Luft ausgeschlossen sein muss und er hielt dafür, dass anfangs der entweichende Wasserstoff, dann der beim Erhitzen der Lösung sich bildende Dampf ausreiche, um den Luftzutritt zu hindern.

Andere Chemiker, die sich später mit dieser Methode beschäftigten, Fr. Mohr*), Abel u. Bloxam**), Fresenius***), fanden übereinstimmend, dass seine die Ausführung betreffende Vorschrift unzuverlässige, zuweilen gute, zuweilen unrichtige Resultate gibt. Es hängt bei dieser Arbeit Alles von der richtigen und exacten Ausführung ab.

Es sind dabei eine Menge Fehlerquellen, welche störend auf das Resultat wirken und zwar folgende:

1. Vor allem die Einwirkung der Luft auf das im Kolben befindliche Stickoxyd, wodurch Salpetersäure regenerirt wird.

2. Nicht vollständiges Austreiben des Stickoxydes aus der Flüssigkeit, wodurch mehr Chamäleon reducirt wird, besonders bei verdünnten Flüssigkeiten.

3. Entweichen der Salpetersäure, bevor sie noch auf das Eisenchlorür gewirkt hat, also bei raschem Kochen der Flüssigkeit nach Zusatz des Nitrates und bei relativ geringem Ueberschuss von Eisenchlorür.

4. Etwa ein Verlust von Eisen durch Uebers pritzen bei unvorsichtigem Kochen.

Um diese Klippen zu vermeiden, hat Fresenius †) das folgende modificirte Verfahren mit Erfolg eingeschlagen:

Man nehme eine tubulirte Retorte von etwa 200 C. C. Inhalt mit langem Hals, der schräg nach aufwärts gerichtet ist. Darinnen löst man 1.5 gr. weichen Eisendraht in 30—40 C. C. reiner rauchender Salzsäure und leitet jetzt einen Strom von Wasserstoff durch. Der Hals der Retorte wird mit einem U-förmigen, etwas Wasser enthaltenden Rohre verbunden und die Retorte bis zur Lösung des Eisens im Wasserbad erwärmt. Man lässt im Wasser-

*) Lehrb. d. Titrirmethode. 3. Aufl. p. 199.

**) Quart. Journ. of the Chem. Soc. 9, p. 97, Journ. f. prakt. Chem. 69, p. 262.

***) Ann. d. Chem. u. Pharm. 106, p. 217; Anleit. z. quant. chem. Anal. 6. Aufl. p. 519.

†) Loc. citat.

stoffstrom erkalten und wirft durch den Hals der Retorte das in einem Glasröhrchen befindliche abgewogene Nitrat (entsprechend 0.2 gr. Salpetersäure) hinein. Nachdem die Verbindung mit dem U-förmigen Rohr hergestellt ist, erhitzt man die Retorte im Wasserbad etwa $^1/_4$ Stunde lang, bis die dunkle Lösung die Farbe des Eisenchlorides angenommen hat. Nach dem Erkalten im Wasserstoffstrom bestimmt man den Rest des Eisenoxyduls mit Chamäleon.

## Eigene Versuche.

Ich führte einige Bestimmungen ganz nach dem von Fresenius angegebenen Verfahren aus, nur ersetzte ich den Wasserstoff durch einen Kohlensäurestrom, was schon Rose*) vorgeschlagen hat.

Die Kohlensäure wurde aus einem Kipp'schen Apparat entwickelt. — Ich fand jene Apparate, wie sie noch in manchen Laboratorien angewendet werden und welche aus einer Wulf'schen Flasche mit einem bis auf den Boden reichenden Trichterrohr zum Nachgiessen von Säure bestehen, zu diesen Bestimmungen wegen der Verunreinigung der Kohlensäure mit mitgerissener atmosphärischer Luft durch unvorsichtiges Nachgiessen ganz unbrauchbar. Meine dahin einschlägigen Versuche sind weiter unten angegeben. Zur Analyse wurde chemisch reiner, bei möglichst niedriger Temperatur geschmolzener Salpeter angewendet.

Ein Cub. Cent. meiner Chamäleonlösung war erforderlich um 0·01865 gr. Eisen aus dem Zustande des Oxyduls in Oxyd überzuführen.

*a*) Eisen 1·4154 gr.; Salpeter 0·4085; Chamäleon 39·1 C. C.; gefunden Salpeter 0·4129. — Zu viel Salpeter um 0·0044 gr.

*b*) Eisen 1·5146 gr.; Salpeter 0·3860; Chamäleon 46·7 C. C.; gefunden Salpeter 0·3878. — Zu viel 0·0014 gr. Salpeter.

*c*) Eisen 1·5673 gr.; Salpeter 0·4626; Chamäleon 42·5 C. C.; gefunden Salpeter 0·4662. — Zu viel 0·0036 gr. Salpeter.

Die von mir erhaltenen Zahlen stimmen vollständig mit den von Fresenius erhaltenen; auch er findet etwas mehr Salpeter, als er zur Analyse anwandte, doch ist der Fehler nicht gross.

Ich muss ausdrücklich hervorheben, dass ein Erwärmen im Wasserbad gar nicht nothwendig ist, sondern die Retorte nur durch ein Drahtnetz vor der directen Einwirkung der Flamme zu schützen ist. Auch kann man sogleich nach dem Eintragen des Salpeters in die erkaltete Lösung mit dem Erwärmen beginnen und dieses braucht nicht allzu ängstlich vorgenommen zu werden; einen unvollständigen Verlauf der Reaction hat man bei genügendem Eisenüberschuss nicht zu fürchten. Die Zersetzung der Sal-

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1, p. 304.

petersäure geht sehr leicht und vollständig vor sich. — Ein Uebelstand dieses Verfahrens ist die Einwirkung der Salzsäure auf das Kaliumhypermanganat, welche leicht zu einem Mehrverbrauch von Chamäleon führt; die starke Verdünnung mit Wasser, die natürlich immer vorgenommen werden muss, beseitigt diesen Uebelstand nicht ganz. Es macht auch einige Schwierigkeit, die Farbennüance des Chamäleons in der oxydirten salzsauren Flüssigkeit zu erkennen.

Versuche mit schwefelsaurer Eisenlösung. — Ich stellte mir die Frage, ob es nicht vortheilhaft wäre, die Eisenchlorürlösung durch eine Eisenvitriollösung zu ersetzen und die Salzsäure durch Schwefelsäure, um jene Fehler zu beseitigen, welche bei dem vorher beschriebenen Verfahren durch die Anwendung von Salzsäure bedingt werden.

Diese Modification hatten schon Abel u. Bloxam*) versucht, sie aber wieder aufgegeben, indem sie durch zwei wesentliche Uebelstände, die jetzt hervortreten, abgeschreckt wurden, die Versuche weiter zu verfolgen. Sie beobachteten die Ausscheidung eines schwer löslichen Eisenoxydsulfates, welches beim Kochen ein Stossen der Flüssigkeit veranlasst; auch lasse sich das Stickoxyd aus einer solchen Lösung noch viel schwieriger austreiben, als aus salzsaurer Lösung. Sie behaupten ferner, dass auch bei einem grossen Ueberschuss von Schwefelsäure in der Lösung nicht alle Salpetersäure zersetzt wird und selbst nach fortgesetztem Kochen in der Flüssigkeit noch Salpetersäure sich nachweisen lasse.

Ich muss bemerken, dass Abel und Bloxam alle diese Versuche nicht bei völligem Abschluss von Luft gemacht haben und auch bei Anwendung von Salzsäure keine richtigen Resultate erhalten konnten.

Diese Angaben schienen daher nicht ganz zuverlässig und ich stellte, um diese Verhältnisse näher zu studiren, eine Reihe von Versuchen mit Lösungen von verschiedener Concentration an und ermittelte schliesslich die Bedingungen, unter welchen ganz genaue Resultate erhalten werden können, die hinter jenen der Fresenius'schen Methode in keiner Weise zurückstehen.

Zuvor muss ich noch mit Hinweis auf die bei der Besprechung der vorigen Methode gethane Bemerkung nochmals ausdrücklich hervorheben, dass die Kohlensäureapparate älterer Construction, wobei die Säure mittelst eines Trichterrohres auf den am Boden einer Wulf'schen Flasche befindlichen Marmor gegossen wird, gänzlich unbrauchbar sind, indem es bei der grössten Vorsicht unmöglich ist zu vermeiden, dass beim Nachgiessen der Säure Luft in den Apparat gebracht wird. Diese, wenn auch

*) Quart Journ. of the Chem. Soc. 9, p. 97; Journ. f. prakt. Chem. 69, p. 262.

geringe Menge Luft gibt zu einem Fehler ins Plus (bei einigermassen unvorsichtigem Arbeiten bis zu 10 % und mehr) Veranlassung, der einen Fehler als Verlust entweder deckt oder mindestens herabdrückt.

Desgleichen mag hier die Beobachtung, dass Nitrate durch Eisenvitriollösung in verdünnter schwefelsaurer Lösung nur sehr unvollkommen zerlegt werden, eine Stelle finden. Es wurde eine grosse Anzahl von Versuchen angestellt, wobei ich einen grossen Ueberschuss von Eisenvitriol anwendete und das Eisen zu diesem Ende in Schwefelsäure 1 : 8 bis 1 : 10 löste. Ich kochte Stunden lang in einer beständigen Kohlensäure-Atmosphäre, um zu sehen, ob die Umwandlung wirklich nicht vollständig gelingen könne. In allen Fällen waren die durch Titriren mit Chamäleon erhaltenen Salpetermengen zu gering und es konnte in der Eisenlösung noch mit Leichtigkeit Salpetersäure nachgewiesen werden (durch Versetzen einer Probe mit krystallisirtem Eisenvitriol und Zusatz von reiner concentrirter Schwefelsäure; auch sehr deutlich mit Brucin). Diese Verluste sind, wie es in der Natur der Sache liegt, gar nicht constant und deshalb unterlasse ich es, die betreffenden Versuche speciell anzuführen, weil die einzelnen Zahlen gar nichts zeigen würden und ich begnüge mich, das Resultat von etwa 12 Versuchen mitzutheilen, die unter diesen Bedingungen angestellt waren und bei denen sich ein Abgang von 6 Proc. und darüber ergab.

Analoge Versuche stellte ich sodann mit concentrirteren Lösungen in dem von Fresenius (p. 9.) beschriebenen Apparat an. Es zeigte sich sofort bei den ersten Versuchen, dass das Entfernen des in der Eisenvitriollösung absorbirten Stickoxydes durch Kochen sehr schwierig, bedeutend schwieriger als bei einer salzsauren Lösung stattfinde; dieser Umstand würde, wenn ihm nicht abgeholfen werden könnte, die Anwendbarkeit der Eisensulfatlösung in Frage stellen. Von der Erfahrung ausgehend, dass alle Gase aus Flüssigkeiten viel leichter entfernt werden können, wenn ein anderes Gas continuirlich dasselbe durchstreicht, wodurch mechanisch die absorbirten Gase mitgerissen werden, wendete ich dasselbe Princip auf die stickoxydhältige Eisenlösung an und leitete durch die kochende Lösung einen ziemlich raschen Kohlensäurestrom in kleinen Blasen.

Zu diesem Ende war das durch den Tubus in die Retorte reichende Rohr in eine feine Spitze ausgezogen und reichte bis auf den Boden der Retorte, so dass das in dieselbe eintretende Kohlensäuregas die Eisenlösung passiren musste.

Ich nahm also dabei darauf besonders Rücksicht, dass die Eisensulfatlösung möglichst concentrirt sei; der Concentration der Schwefelsäure war aber eine Grenze gesetzt, denn erstlich fällt concentrirte Säure aus der Eisenlösung wasserfreies Salz und zwei-

tens greift sie nicht das Eisen an, welches man zur Erzeugung von Eisenvitriol in möglichst wenig verdünnter Schwefelsäure in der Retorte auflöst. Die beste Concentration zur Lösung des Eisens ist daher etwa 1 : 3 bis 1 : 4 und dann trug ich den Salpeter ein. Das Eintragen des Salpeters in die Eisenlösung erfordert auch einige Cautelen, um jeden Luftzutritt auszuschliessen. Blosses Lüften des Korkes und Hineinwerfen des in einem Glasröhrchen befindlichen Salpeters genügt nicht, denn das Röhrchen darf nicht zu eng sein, damit die Vermischung des Nitrates mit der Eisenlösung nicht zu langsam erfolge und bei einem weiten Glasrohr ist auch ein bedeutendes Lüften des Korkes nothwendig.

Der Gedanke, an das Röhrchen einen Platindraht zu befestigen (durch Einschmelzen) und es über die Flüssigkeit zu hängen, bis das Eisen gelöst ist, dann aber nach dem Erkalten der Lösung durch ein geringes Heben des Pfropfens hineinfallen zu lassen, lag nahe; dagegen war ein Verlust durch Einwirkung beim Kochen etwa emporgerissener Schwefelsäure auf das Nitrat zu fürchten, wie denn auch Abel und Bloxam diese Voraussetzung experimentell nachgewiesen haben und den Verlust bis 6 Proc. angeben.

Alle diese Fehlerquellen beseitigte ich auf folgende Weise. Ich brachte das an einem Platindraht befestigte Glasröhrchen nach erfolgter Lösung des Eisens und dem Erkalten der Flüssigkeit in die Retorte, tauchte es jedoch nicht ein, sondern fixirte es durch Festklemmen des Drahtes mittelst des wieder im Tubulus eingesetzten Korkes und leitete jetzt einige Zeit Kohlensäure durch zur Verdrängung der dabei eingedrungenen Luft; durch vorsichtiges Lüften des Korkes wurde dann das Röhrchen in die Flüssigkeit fallen gelassen, unter beständigem Durchleiten von Kohlensäure.

Die Einwirkung von Luft war somit völlig ausgeschlossen.

Ich theile folgende Analysen als Beleg für die Brauchbarkeit der Methode bei Anwendung von schwefelsaurer Eisenlösung mit; die einzuhaltenden Bedingungen sind unten besprochen, desgleichen jene Fälle, die einen günstigen Verlauf zulassen.

*a*) Eisen 1·4077 gelöst in Schwefelsäure; Chamäleon 38·60 C. C. Salpeter 0·4281; gef. Salpeter 0·4271. — Verlust 0·0010 gr. Salpeter.

*b*) Eisen 1·3047; Chamäleon 38·10. C. C.; Salpeter 0·3708; gefunden 0·3706 Salpeter. — Verlust 0·0002 gr. Salpeter.

*c*) Eisen 1·2330; Chamäleon 32·5 C. C.; Salpeter 0·3900; gefunden Salpeter 0.3894. — Verlust 0·0016 gr. Salpeter.
Bei den Versuchen *a*, *b*, *c* zeigte 1 C. C. Chamäleonlösung, 0·01808 gr. metallisches Eisen an.

*d*) Eisen 0·9140; Chamäleon 18·4 C. C.; Salpeter 0·4388; gefunden Salpeter 0·4370. — Verlust 0·0018 gr. Salpeter.

*e*) Eisen 0·9734; Chamäleon 31·0 C. C.; Salpeter 0·3951; gefunden Salpeter 0·3942. — Verlust 0·0009 gr. Salpeter.

Bei den Versuchen *d*, *e* zeigte 1 C. C. Chamäleon, 0·001027 gr. Eisen an.

Die Bedingungen, welche einzuhalten sind, um bei Anwendung von schwefelsaurer Eisenlösung gute Resultate zu erhalten und der Gang, der bei den eben angeführten Analysen eingehalten wurde, sind im Folgenden angegeben. Ich bediente mich des p. 12 beschriebenen Apparates, welcher ein Durchstreichen von Kohlensäure durch die erhitzte Eisenlösung in der Retorte ermöglicht. Der chemisch reine Salpeter wurde in der oben beschriebenen Weise in die erkaltete Eisenlösung, welche freie Schwefelsäure enthält, eingetragen und eine Stunde lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, wonach dann das Maximum der Bräunung durch das entstandene Stickoxyd eintritt; dann muss unter beständigem Durchleiten von Kohlensäure zum lebhaften Kochen erhitzt werden, bis die Farbe der Lösung rein gelb ist, d. h. jene des reinen Eisenoxydsulfates angenommen hat. Nach dem Erkalten verdünnt man mit Wasser (es ist beiweitem nicht soviel erforderlich, als bei einer Eisenchlorürlösung und freier Salzsäure) und titrirt mit Chamäleon.

Es ist eine merkwürdige Erscheinung, dass man das Stickoxyd nicht leicht aus der Lösung entfernen kann, wenn zu wenig Flüssigkeit in der Retorte ist; abgesehen von dem dann erst auftretenden, sehr lästigen Stossen, geht das Stickoxyd aus der concentrirten Lösung viel schwerer weg, als aus einer verdünnten und die letzten Spuren von Stickoxyd lassen sich oft nur dadurch entfernen, dass man etwas Wasser durch den Retortenhals zufliessen lässt und mit dem Kochen fortfährt. — In wenigen Minuten wird die braune Färbung verschwinden.

Die Angabe Abels und Bloxams (a. a. O.) kann ich nicht bestätigen, nach welcher ein sich bildendes schwer lösliches Eisenoxydsulfat ein Stossen der Flüssigkeit beim Kochen veranlasst. Allerdings stosst die Flüssigkeit beim Kochen, wenn die Eisenlösung zu concentrirt ist; es bildet sich aber dann Eisenoxydulsulfat, welches sich beim Eintragen des Salpeters wieder löst. Erst beim starken Eindampfen zeigt sich das Stossen wieder; beim richtigen Gang der Analyse kommt es eben nicht dazu. Die von den genannten Chemikern gemachte Beobachtung, aus Eisenoxydulsulfatlösungen entweiche das Stickoxyd schwieriger, als aus Chlorürlösungen, hat seine volle Richtigkeit. Das Durchleiten von Kohlensäure beschleunigt aber das Entweichen des Gases sehr.

---

Zum Gelingen der Operation ist es nothwendig, die Reaction zwischen dem Salpeter und der Eisenvitriollösung zuerst in der Kälte verlaufen zu lassen. Dies zeigten mir nachstehende Versuche, bei welchen ich die Reaction gleich anfänglich durch die Wärme unterstützte.

*a*) Eisen 0·9727; Chamäleonlösung 30·75 C. C.; gefunden 0·2507, angewendet 0·2572 Salpeter. — Verlust 0·0065 gr. Salpeter.
*b*) Eisen 1·0843; Chamäleon 28·6 C. C.; Salpeter 0·3502, gefunden 0·3413 Salpeter. — Verlust 0·0089 gr. Salpeter.
*c*) Eisen 1·2188; Chamäleon 31·05 C. C.; Salpeter 0.4035; gefunden 0·3955. — Verlust 0·0080 gr. Salpeter.

Ein Cub.-Cent. Chamäleonlösung zeigte 0·01808 gr. metallisches Eisen an.

Bei diesen Versuchen erhitzte ich die Eisenlösung sofort nach dem Eintragen des Salpeters und verfuhr im Uebrigen wie auf p. 14 beschrieben. Es machen sich grössere Verluste, als bei obiger Versuchsreihe, geltend.

Die Vermuthung, dass ein Theil der Salpetersäure nicht in Stickoxyd, sondern in eine an Sauerstoff reichere Stickstoffverbindung verwandelt wurde, liegt nahe und folgende Analysen machten sie mir zur Gewissheit.

*d*) Eisen 0·8305; Chamäleon 32·7 C. C.; Salpeter 0·1592; gefunden 0.1440 Salpeter. — Verlust 0·0152 gr. Salpeter.
*e*) Eisen 1.1679; Chamäleon 45 5 C. C.; Salpeter 0·2264; gefunden 0·2077 Salpeter. — Verlust 0·0187 gr. Salpeter.

Ein Cub.-Cent. Chamäleon entspricht 0·01808 metallischem Eisen. Bei beiden Versuchen wurde der Salpeter in die nahezu kochende Flüssigkeit eingetragen. Es fand eine sehr heftige Reaction statt und starke rothe Dämpfe traten auf, obwohl Luft gänzlich ausgeschlossen war. Hiemit ist deutlich gezeigt, dass die Reaction bei raschem Verlauf unvollständig ist.

---

Schliesslich muss ich noch eines anderen Apparates zu diesen Bestimmungen erwähnen, der mir bequemer erscheint und den ich daher dem oben beschriebenen vorziehe. Ich nehme die Zersetzung nicht in einer Retorte, sondern in einem Kölbchen vor, welches durch einen zweifach durchbohrten Pfropfen verschlossen ist.

Die eine Bohrung enthält eine rechtwinklig gebogene in eine Spitze ausgezogene Glasröhre, die bis zum Boden des Kölbchens reicht, während die zweite Bohrung ein aufwärts gerichtetes trompetenförmig erweitertes Rohr trägt (damit beim Kochen etwa mitgerissene Flüssigkeitstheilchen wieder ins Kölbchen zurückfliessen). Der zweite Schenkel dieses Rohres ist nach abwärts gebogen und taucht unter Wasser, wodurch nicht nur der Apparat gegen Luftzutritt geschützt ist, sondern auch der Gang der Gasentwicklung leicht beobachtet werden kann.

Durch die erste der beiden beschriebenen Röhren wird Kohlensäure geleitet.

In das Kölbchen wird eine abgewogene Menge schwefelsaures Eisenoxydulammon eingetragen und in überschüssiger verdünnter

Schwefelsäure (1 : 3 bis 1 : 4) in der Wärme gelöst. Nach erfolgter Lösung entfernt man die Flamme und hängt das zu bestimmende Nitrat, welches sich in einem Glasröhrchen befindet, das an einem Platindraht befestigt ist, in der oben beschriebenen Weise über die Flüssigkeit unter beständigem Durchleiten von Kohlensäure. Das Nitrat wird erst nach dem vollständigen Erkalten der Flüssigkeit hineinfallen gelassen und dann in der p. 14 angegebenen Weise weiter vorgegangen.

Der Vollständigkeit halber erwähne ich, dass es nicht angeht, in der Weise zu verfahren, dass man das Kölbchen mit einem dreifach durchbohrten Kautschukstopfen verschliesst und durch die dritte Bohrung ein durch einen Hahn verschliessbares Trichterrohr gehen lässt, durch welches man, nachdem sowohl Nitrat als das Eisensalz in Wasser gelöst sind, concentrirte Schwefelsäure zufliessen lässt. Es wird 1. leicht Luft mitgerissen und 2. kann durch die beim Vermischen von der Schwefelsäure mit Wasser entstehende erhöhte Temperatur ein Verlust an Salpetersäure stattfinden (vergl. p. 14); diese beiden Fehler können sich gegenseitig wohl compensiren, aber das Verfahren bleibt fehlerhaft, während das früher beschriebene die genauesten Resultate gibt.

Als Belege theile ich folgende Analysen mit (nach der ersten Methode):

*a*) Schwefelsaures Eisenoxydulammon 9·0839; Chamäleon 35·4 C. C., Salpeter 0·4209, gefunden 0·4194. — Verlust 0·0015 gr. Salpeter.

*b*) Schwefelsaures Eisenoxydulammon 7·2393; Chamäleon 30·5 C. C., Salpeter 0·3162, gefunden 0·3154 Salpeter. — Verlust 0·0008 gr. Salpeter.

Die Resultate dieser Versuche kommen, was ja ganz selbstverständlich ist, mit denen auf p. 13 angeführten ganz überein.

---

Auf die Frage: „Ist die Anwendung einer salzsauren Lösung von Eisenchlorür oder einer schwefelsauren Eisenlösung empfehlenswerther?“ muss ich der Anwendung von Eisenchlorür (am besten erzeugt durch Lösen von reinem schwefelsauren Eisenoxydulammon in Salzsäure) den Vorzug geben, obschon die Anwendung der Eisensulfatlösung an Genauigkeit jener in nichts nachsteht. Der Grund hiefür liegt in der rascheren Beendigung der Reaction in salzsaurer Lösung und in der Thatsache, dass das Stickoxyd aus einer salzsauren Lösung weit leichter entweicht, als aus einer schwefelsauren. Die Analyse ist also rascher zu beendigen und man braucht nicht ängstlich eine bestimmte Concentration der Salzsäure einzuhalten, wie dies bei der Schwefelsäure nothwendig ist, und auch nicht einen Verlust bei einigermassen raschem Verlauf zu fürchten. Diese Vortheile gegenüber der Anwendung einer schwefelsau-

ren Eisenlösung lassen den geringen Titrirungsfehler in Folge der Anwesenheit der Salzsäure in den Hintergrund treten.

Im Anschlusse an diese Methode erwähne ich meine Beobachtungen über einige Mittel, die dazu dienen sollen, die Erkennung der Endreaction beim Titriren mit Chamäleon deutlich zu erkennen. Finkener*) gibt an, dass der nachtheilige Einfluss der Salzsäure beim Titriren von Eisenchlorür mit übermangansaurem Kali durch Zusatz von Flusssäure und Kaliumsulfat vernichtet wurde.

Fullenius**) fand diese Angaben nicht bestätigt und den Zusatz ganz ohne Wirkung. Meine in dieser Richtung angestellten Versuche bestätigten dies vollständig. Es tritt ein starker Chlorgeruch auf, nach dem Zusatz von Fluorkalium und Kaliumsulfat sowie ohne denselben.

In Eisensulfatlösung aber bewirkt der Zusatz eine hellere Färbung der Oxydlösung und die rothe Nuance, welche die Endreaction anzeigt, ist leichter zu erkennen. Hier jedoch scheint die Flusssäure wieder überflüssig zu sein, weil ein Zusatz von Kaliumsulfat allein ebenfalls eine hellere Färbung bewirkt. Diese Erscheinung halte ich durch Bildung von Eisenalaun verursacht; es scheint sich jedoch das Eisenoxydsulfat nicht vollständig mit dem Kaliumsulfat zu Eisenalaun zu verbinden, weil die Farbe der Flüssigkeit auch nach Zusatz eines bedeutenden Ueberschusses von Kaliumsulfat noch deutlich gelb bleibt. Ich kann also den Zusatz dieses Salzes zu der mit Chamäleon zu titrirenden Eisensulfatlösung empfehlen, als vortheilhaft zur leichteren Erkennung der Endreaction.

### b. Das Nitrat wird durch überschüssiges Eisenoxydulsalz zersetzt und das gebildete Eisenoxyd direct bestimmt.

Bei der Pelouze'schen Methode wird das durch die Salpetersäure gebildete Eisenoxyd indirect, d. h. aus der Menge des noch als Oxydul vorhandenen Eisens bestimmt, wobei man eine grosse Menge überschüssiges Eisenoxydul titriren muss. Eine unmittelbare Folge hievon ist, dass man sowohl bei der Titerstellung der Chamäleonlösung, wie bei ihrer späteren Verwendung, nicht minder bei der Abwägung des Eisens und dessen Lösung sehr sorgfältig arbeiten muss, wenn man genaue Resultate erzielen will. Erfüllt man diese Bedingungen, so lassen die Resultate, wie im Vorigen gezeigt wurde, nichts zu wünschen übrig. — Diese Schwierigkeiten

*) Rose's Handb. d. quant. Anal. 1872, p. 927.
**) Zeitschr. f. anat. Chem. 9, p. 36.

fallen ganz weg, wenn man das gebildete Eisenoxyd direct bestimmt und dann werden zugleich alle Uebelstände, die mit der Titrirung (mittelst Chamäleon) einer salzsauren Eisenlösung oder andererseits mit der Anwendung einer schwefelsauren Lösung verbunden sind, beseitigt. Es ist somit besser, das entstandene Eisenoxyd direct zu bestimmen, um die genannten Fehlerquellen zu eliminiren.

Braun*), der dies Princip zuerst anwandte, bestimmte das Eisenoxyd durch Titriren mit Jodkalium. Fresenius**) schlug zu demselben Ende Zinnchlorür vor und machte dadurch die Methode zu einer sehr genauen. Er bringt das Nitrat mit einer Lösung von Eisenvitriol in Salzsäure (deren Oxydgehalt er zuvor bestimmt) in einen langhalsigen Kolben, auf den ein doppelt durchbohrter Pfropf passt; derselbe trägt zwei Glasröhren, von denen die eine fast bis zum Boden des Kolbens reicht, während die andere nur wenig einragt. Man leitet Kohlensäure durch den Kolben, erhitzt dann allmälig bis zum Sieden, bis sich die reine Farbe des Eisenchlorides eingestellt hat. Man nimmt jetzt den Kork weg, spült die Röhren ab und bestimmt das Eisenchlorid mit Zinnchlorür. Ein Ueberschuss von Zinnchlorür wird mit Jodlösung zurücktitrirt, nachdem zuvor die Flüssigkeit im Kohlensäurestrom erkaltet ist.

Eigene Versuche.

Zu meinen nachstehenden Versuchen, die nach dieser Methode ausgeführt wurden, bediente ich mich des p. 15. angegebenen Apparates.

Die Zinnchlorürlösung bereitete ich nach Fresenius***) durch Lösen von reinem Zinn in Salpetersäure von 1·12 spec. Gewicht und 1 Vol. davon wurde mit 3 Vol. Salzsäure und 6 Vol. Wasser vermischt.

1 C.C. dieser Lösung entsprach 0·01922 Eisen, d. h. war hinlänglich, um 0·01922 gr. metallisches Eisen aus dem Zustande des Oxydes in den des Oxyduls überzuführen. Von der Jodlösung zum Zurücktitriren des Zinnchlorürs unter Anwendung von Stärkekleister als Indicator entsprach 1 C.C. Zinnchlorür 5·4 C.C. der Jodlösung.

Anstatt eine grössere Menge Eisenvitriol in Salzsäure zu lösen und bei jedesmaligem Gebrauch den Oxydgehalt zu bestimmen, zog ich vor, jedesmal in dem mit Kohlensäure gefüllten Kölbchen eine beiläufig gewogene Menge reines schwefelsaures Eisenoxydulammon aufzulösen, wodurch eine oxydfreie Lösung erzielt wurde. Ich trug also in das Kölbchen etwa 10 gr. des Eisendoppelsalzes ein und goss etwa 50 C.C. Salzsäure (sp. Gewicht 1·07) nach, während beständig Kohlensäure den Apparat durchstrich; nach erfolgter Lösung wurde der in einem Röhrchen befindliche Salpeter mit der ge-

*) Journ. f. prakt. Chem. 81, p. 421.
**) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1, 26.
***) Anleit. z. quant. Chem. Anal. IV. Aufl., p. 288.

hörigen Vorsicht eingetragen und das Stickoxyd durch Kochen ausgetrieben. Jetzt wurde der Pfropfen weggenommen, abgespült und nach dem Verdünnen mit dem doppelten Volumen Wasser in die ganz heisse Eisenlösung so lange Zinnchlorür getröpfelt, bis die gelbliche Lösung ganz farblos geworden. Der Pfropf wird dann wieder aufgesetzt und im Kohlensäurestrom erkalten gelassen.

Die Menge des überschüssig zugesetzten Zinnchlorürs wird mit der Jodlösung ermittelt und als Indicator Stärkekleister zugesetzt. Das überschüssige Zinnchlorür wird in Abrechnung gebracht.

*a*) Salpeter 0·2135; Zinnchlorür 18·6 C. C.; Jodlösung 1·4 C. C., entsprechend 0·25 C. C. Zinnchlorür; gefunden 0·2121 Salpeter. — Verlust 0·0014 gr. Salpeter.

*b*) Salpeter 0·2287, Zinnchlorür 30·3 C. C., Jodlösung 3·1 C. C., entsprechend 0·57 C. C. Zinnchlorür; gefunden 0·2281 Salpeter. — Verlust 0·0006 gr. Salpeter.

*c*) Salpeter 0·1687, Zinnchlorür 15·2 C. C., Jodlösung 4·4 C. C., entsprechend 0·81 C. C. Zinnchlorür; gefunden 0·1663 Salpeter. — Verlust 0·0024 gr. Salpeter.

*d*) Salpeter 0·3255, Zinnchlorür 28·6 C. C., Jodlösung 2·8 C. C., entsprechend 0·52 C. C. Zinnchlorür; gefunden 0·3246 Salpeter. — Verlust 0·0009 gr. Salpeter.

Diese Methode liefert also sehr exacte Resultate und ist jedenfalls die rationellste unter jenen Methoden, nach welchen die Salpetersäure aus der Menge des oxydirten Eisens berechnet wird, weil letzteres direct bestimmt wird und alle Fehler, welche den Restmethoden anhaften, ausschliesst. Besonders bei der Bestimmung kleiner Mengen von Salpetersäure tritt dieser Unterschied deutlich hervor, denn da wird die Pelouze'sche Methode unsicher, während dieser Umstand die Resultate dieser Methode nicht beeinflusst.

### c. Die Salpetersäure wird durch Titriren mit einer Eisenoxydullösung bestimmt.

Grossart*) suchte zuerst die Salpetersäure durch Wechselwirkung derselben mit schwefelsaurer Eisenoxydullösung zu bestimmen. Er führt dies in der Art aus, dass er das Salz mit Schwefelsäure mischt und durch eine titrirte Lösung von Eisenvitriol zersetzt, bis ein herausgenommener Tropfen Ferridcyankalium bläut.

Fr. Mohr**) schlug später ein eigenthümliches Verfahren für technische Zwecke vor, welches auf einem ähnlichen Principe beruht. Mohr trägt 1 gr. Nitrat in 100 C. C. einer Mischung von Schwefelsäure und Wasser (1 zu 9) ein und fügt zunächst 5—10 C. C.

*) Compt. rend. 1847, p. 1.
**) Dingl. polyt. Journ. 160, p. 219.

Eisenlösung (200 gr. Eisenvitriol, 100 C. C. conc. Schwefelsäure mit Wasser zu 1 Lit. verdünnt) hinzu und erwärmt auf 70—80° C. Die Flüssigkeit wird bräunlich und in dem Masse immer lichter, als Stickoxyd entweicht, schliesslich gelb und dann fügt man aus einer Burette so lange Eisenlösung zu, bis die beim Eintröpfeln entstandene Färbung beim Umrühren verschwindet. Die Färbung entsteht dadurch, dass, sobald alle Salpetersäure zersetzt ist, das Eisenoxydulsalz nicht mehr in Oxyd überzugehen vermag, also mit dem in der Flüssigkeit gelösten Stickoxyd eine Färbung veranlasst. Bei fortgesetztem Kochen verschwindet diese Färbung, weil die lose Verbindung alsdann zerlegt wird.

Mohr's Methode wurde von Fresenius*) verworfen, weil die Endreaction nicht genau zu erkennen ist und die Zerlegung der letzten Reste der Salpetersäure langsam verläuft.

### Eigene Versuche.

Die Titrirung der Salpetersäure mit Indigolösung hat mit dem erwähnten Verfahren grösste Aehnlichkeit; auch dort wird in die mit Schwefelsäure versetzte Lösung des Nitrates die zu oxydirende Lösung gebracht; die Endreaction ist sehr deutlich. Eine grosse Fehlerquelle haben beide Methoden gemeinsam, die Verflüchtigung der Salpetersäure aus der schwefelsauren heissen Lösung, welche dadurch für den Versuch verloren geht. Für die Indigotitrirung hat Dr. Bemmelen**) diesen Uebelstand beseitigt. Ich versuchte es auch für diese Methode.

Zuerst stellte ich einige Versuche nach den oben beschriebenen Methoden an; dieselben zeigten bald die Unverlässlichkeit derselben.

Meine nach Mohr's Vorschrift dargestellte Eisenvitriollösung enthielt per Cub.-Cent. 0·16921 gr. Eisenvitriol ($FeSO_4 + 7$ aq.), wie durch eine sorgfältige Chamäleontitrirung dargethan wurde; also entspräche 1 C. C., wenn die Reaction glatt und vollkommen verlaufen würde, 0·02051 gr. Salpeter.

Ich verbrauchte, nach Mohr's Angabe arbeitend, weniger Eisenlösung.

*a*) Salpeter 1·0365, Eisenlösung 37·1 C. C.
*b*) Salpeter 1·0037, Eisenlösung 36·3 C. C.
*c*) Salpeter 0·5341, Eisenlösung 20·6 C. C.
*d*) Salpeter 0·4988, Eisenlösung 20·0 C. C.
*e*) Salpeter 0·2014, Eisenlösung 10·1 C. C.

Man sieht aus diesen Zahlen, dass nicht jene Menge Eisenlösung verbraucht wurde, welche nach der Voraussetzung einer vollständigen Oxydation hätte verbraucht werden sollen, z. B.:

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1, p. 24.
**) Zeitschr. f. analyt. Chem. 10, p. 136.

beim Versuch *a*) hätten etwa 50 C. C. Eisenlösung zugesetzt werden sollen; auch sind die erhaltenen Zahlen durchaus nicht constant.

Es zeigt sich auch, dass bei Anwesenheit kleiner Mengen Salpeter verhältnissmässig mehr Eisenlösung verbraucht wird, als bei mehr. Fresenius legt grosses Gewicht auf die undeutliche Endreaction und fand darin einen Hauptgrund der variirenden Resultate.

Ich versuchte daher die von Grossart vorgeschlagene Tüpfelprobe mit Ferridcyankalium; ich setzte so lange Eisenlösung zu, bis ein herausgenommener Tropfen mit Ferridcyankalium eine deutliche Reaction gab und fand folgende Zahlen.

*f*) Salpeter 1·2689; Eisenlösung 42·7 C. C.
*g*) Salpeter 1·0643; Eisenlösung 42·1 C. C.
*h*) Salpeter 0·4732; Eisenlösung 23·4 C. C.
*i*) Salpeter 0·5124; Eisenlösung 22.6 C. C.

Dieses Verfahren, die Endreaction zu erkennen, gab einen beträchtlichen Mehrverbrauch von Eisenlösung, ohne dass jedoch der theoretische Verbrauch erreicht wurde, obschon kein Eisenoxydul mehr höher oxydirt wurde. Ich suchte daher den Verlust in einer wahrscheinlichen, nicht unbedeutenden Verflüchtigung von Salpetersäure und machte daher einige Analysen in der Art, dass ich in die neutrale Salpeterlösung die berechnete schwach saure Eisenlösung eintrug, dann erst concentrirte Schwefelsäure zufliessen liess und aufkochte zur Verflüchtigung des Stickoxydes.

*k*) Salpeter 0.8423 in Wasser gelöst, Eisenlösung 41 C. C. zugesetzt und gekocht, gab mit Ferridcyankalium eine eminente Reaction. Ich verminderte daher die Eisenmenge.
*l*) Salpeter 0.8467, Eisenlösung 39 C. C. Sehr deutliche Reaction mit Ferridcyankalium.
*m*) Salpeter 0·8403. Eisenlösung 38 C. C. Deutliche Reaction.
*n*) Salpeter 0·8408. Eisenlösung 37 C. C. Keine Reaction.

Aus diesen Versuchen ergibt sich, dass wohl ein Theil durch Verflüchtigung verloren geht, aber die gefundene Menge immer noch nicht der Zersetzungsgleichung entspricht. Es muss also ein Theil der Salpetersäure neben Eisenvitriol noch unzersetzt in Lösung sein. Um dies nachzuweisen, wurde

0·8426 Salpeter in Wasser gelöst, 40 C. C. Eisenlösung zugesetzt und nach Zusatz von Schwefelsäure das Stickoxyd durch Kochen weggejagt; die Flüssigkeit gab eine sehr deutliche Eisenoxydulreaction. Ein Theil davon wurde in eine Eprouvette gegossen, mit concentrirter Eisenvitriollösung geschichtet und conc. Schwefelsäure zufliessen gelassen: Es zeigte sich eine sehr schöne Salpetersäurereaction.

Die Umsetzung zwischen Eisenoxydul und Salpetersäure geht also nicht vollständig vor sich, wenn nicht das Eisen im Ueber-

schuss vorhanden ist. Zusatz von sehr viel Schwefelsäure verbessert das Resultat, aber erschwert das Austreiben von Stickoxyd durch Kochen.

Die Fehlerquellen, welche die beschriebene Methode völlig unbrauchbar machen, sind also nach diesen Versuchen

1. Unsicherheit der Erkennung der Endreaction.
2. Verlust von Salpetersäure durch Verflüchtigung.
3. Unvollständige Reaction zwischen Eisenvitriol und Salpetersäure, wenn ersterer nicht im Ueberschuss vorhanden ist.

Alle diese Factoren wirken auf einen Verlust hin, der auch sehr gross ist.

---

**B. Die Salpetersäure wird aus der Menge des zu Chromsäure oxydirten Chromoxydes bestimmt.**

Wagner*) gab eine Methode der Salpetersäure-Bestimmung an, bei welcher er sich des Chromoxydes an Stelle des seit langer Zeit zu demselben Zwecke angewendeten Eisenoxyduls bediente.

Die Thatsache, dass Chromoxyd durch Salpeter in der Schmelzhitze zu Chromsäure oxydirt wird, ist schon lange bekannt, aber dass diese Oxydation ganz vollständig und regelmässig nach der Gleichung

$$Cr_2O_3 + 2KNO_3 = 2K_2Cr_2O_7 + N_2O_2$$

verläuft, zeigte Wagner zuerst.

Natürlich muss auch diese Operation unter Abschluss von Luft vorgenommen werden. Es ist für diese Methode charakteristisch, dass die Zersetzung des Nitrates nicht in Lösung, sondern in fester Form bei hoher Temperatur vorgenommen wird.

Zur Ausführung dieser Bestimmung bedient man sich einer Glasröhre (Verbrennungsröhre) von etwa 10 cm. Länge, welche auf der einen Seite etwas ausgezogen ist, um einen Gummischlauch befestigen zu können. Die andere Seite wird glatt abgeschnitten, um eine enge rechtwinklig gebogene Glasröhre mittelst eines durchbohrten Korkes einstecken zu können. — Wagner füllt diese Röhre mit dem Gemenge von Soda, Salpeter und Chromoxyd (0·3—0·4 gr. Salpeter mit circa 3 gr. Chromoxyd und 1 gr. Soda.)

Jetzt wird die ausgezogene Stelle mit einem constanten Kohlensäureapparat verbunden und das rechtwinklig abwärts gebogene Röhrchen, des Verschlusses gegen äussere Luft wegen, einige Linien tief in Wasser getaucht. Nachdem durch Kohlensäure die Luft aus dem Apparate verdrängt wurde, erhitzt man etwa 10 Min. lang.

---

*) Dingler, polyt. Journ. 200, p. 120.

Es entweicht Stickoxyd, welches sich nach seinem Austritt aus dem Wasser mit der atmosphärischen Luft roth färbt.

Die erkaltete Masse wird in Wasser gelöst, filtrirt und im Filtrat die Chromsäure (am besten nach der Rose'schen Methode mit Quecksilberoxydulnitrat) bestimmt. Die Salpetersäure kann nach obiger Gleichung dann leicht berechnet werden.

## Eigene Versuche.

Ich stellte zur Prüfung des Verfahrens eine Reihe von Versuchen an, bei denen ich mich des von Wagner angegebenen Apparates bediente. Das Gemenge des Nitrates mit dem Chromoxyd und Soda ziehe ich vor, in einem Schiffchen (wo möglich aus Platin) befindlich in die Glasröhre einzuschieben, wodurch die letztere länger conservirt wird und die Sache nur bequemer auszuführen erscheint. Nach 10 Minuten langem Erhitzen — unter beständigem Durchleiten von Kohlensäure — liess ich erkalten, zog das Schiffchen heraus und digerirte mit Wasser. Die Chromsäure bestimmte ich entweder nach Rose's Methode, welche ich bei Abwesenheit von Chloriden und Sulfaten allen anderen vorziehe, oder, wenn diese nicht zulässig war, durch Reduction der Chromsäure (mit Weingeist und Salzsäure) zu Chromoxyd und Fällung mit den nöthigen Vorsichtsmassregeln mit Ammoniak.

Als Belege theile ich folgende Analysen mit, die mit chemisch reinem Salpeter angestellt wurden.

*a*) Salpeter 0·2548, Chromoxyd gefunden 0·1910, daraus berechnet 0·2527 gr. Salpeter. — Verlust 0·0021 gr. Salpeter.

*b*) Salpeter 0·3118, Chromoxyd 0·2352; gefunden Salpeter 0·3111. Verlust 0·0007 gr. Salpeter.

*c*) Salpeter 0·2308, Chromoxyd 0·1735; gefunden Salpeter 0·2295. — Verlust 0·0013 gr. Salpeter.

*d*) Salpeter 0·4109, Chromoxyd 0·3013; gefunden Salpeter 0·3983. — Verlust 0·0025 gr. Salpeter.

*e*) Salpeter 0·1125, Chromoxyd 0·0845; gefunden Salpeter 0·1108. — Verlust 0·0017 gr. Salpeter.

Die Resultate sind also auch bei kleinen Mengen in hohem Grade zufriedenstellend.

---

Wagner gibt an (a. a. O.), bei technischen Zwecken, wobei es auf eine grosse Genauigkeit nicht ankommt, kann man sich eines kleinen Tiegels bedienen, dessen Boden mit doppelt kohlensaurem Natron bedeckt ist. Darüber kommt das Gemenge und schliesslich wieder eine Schicht Bicarbonat. Der Deckel wird dann aufgelegt und mit Thon oder Lehm verschmiert, mit Ausnahme einer kleinen Oeffnung zum Entweichen der Gase. Der Tiegel wird erhitzt und beim Erkalten auch diese Oeffnung verstopft. Wagner bemerkt hiezu, dass das Resultat meist etwas zu hoch ausfalle.

## Eigene Versuche.

Nach meinen Versuchen ist der Fehler so bedeutend, dass die auf die letzte Art nach Wagner modificirte Methode auch für technische Zwecke ganz unbrauchbar ist. Dies zeigen nachstehende Analysen.

*a*) Salpeter 0·2705, Chromoxyd 0·2495; gefunden Salpeter 0·3300. — Zu viel 0·0595 gr. Salpeter.

*b*) Salpeter 0·2684, Chromoxyd 0·2563; gefunden Salpeter 0·3390. — Zu viel 0·0706 gr. Salpeter.

Ich arbeitete dabei mit grösster Vorsicht nach Wagners Angabe. Es dringt offenbar beim Erkalten Luft ein, welche einen Theil des Chromoxydes in Chromsäure verwandelt.

Ich suchte dem Luftzutritt dadurch vorzubeugen, dass ich die Erhitzung des Gemenges von Nitrat, Chromoxyd und Soda in einem Rose'schen Tiegel vornahm und fortwährend einen raschen Strom Kohlensäure durchleitete. Folgende Analysen wurden so gemacht.

*c*) Salpeter 0·3618, Chromoxyd 0·2862; gefunden Salpeter 0·3786. — Zu viel 0·0168 gr. Salpeter.

*d*) Salpeter 0·3140, Chromoxyd 0·2466; gefunden Salpeter 0·3262. — Zu viel 0·0122 gr. Salpeter.

Unter Anwendung aller Cautelen lässt sich im Rose'schen Tiegel in einer Kohlensäureatmosphäre der Fehler wohl herabdrücken, allein die völlige Hintanhaltung von Luft ist auch auf diese Art nicht gut möglich und die Resultate sind unbrauchbar.

Die Erhitzung des Salpeters mit dem Chromoxyd und Soda muss also in einer gegen Luft gänzlich abgeschlossenen Glasröhre vorgenommen werden, was ich auch bei allen anderen Versuchen that.

---

Es blieb jetzt noch zu untersuchen übrig, welchen Einfluss die Anwesenheit solcher Basen hat, welche mit Chromsäure unlösliche Salze bilden, z. B. Bleisalze. Der Urheber dieser Methode, R. Wagner, stellte keine diesbezüglichen Versuche an.

Zu diesem Ende bestimmte ich die Salpetersäure in chemisch reinem Bleinitrat (bei 100° C. getrocknet) in der p. 22 beschriebenen Weise. Um der Bildung von Bleichromat entgegenzuwirken, setzte ich der Mischung $^1/_2$ gr. mehr Soda zu, als bei der Analyse von Salpeter.

*a*) Bleinitrat 0·4987, Chromoxyd 0·1837; Salpetersäure berechnet 0·1629, gefunden 0·1298. — Verlust 0·0431 gr. Salpetersäure.

*b*) Bleinitrat 0·5950, Chromoxyd 0·2486; Salpetersäure berechnet 0.1941, gefunden 0·1757. — Verlust 0·0184 gr. Salpetersäure.

*c*) Bleinitrat 0·4783, Chromoxyd 0·1704; Salpetersäure berechnet 0·1560, gefunden 0·1204. — Verlust 0·0356 gr. Salpetersäure.

Bei allen diesen Versuchen wurde das in Wasser gelöste Chromat bestimmt; es blieb etwas Bleichromat im Rückstand und

konnte deutlich nachgewiesen werden. So viel Soda zuzusetzen, dass das gebildete Bleichromat beim Erhitzen zersetzt wird, ist nicht gut thunlich und daher besser das Bleinitrat zuvor zu lösen, mit Natriumcarbonat das Blei zu fällen und das Filtrat zur Trockene zu verdampfen. Das so erzeugte Alkalinitrat wird auf die beschriebene Weise mit Chromoxyd erhitzt und die Chromsäure bestimmt. Dass auf diese Weise gut stimmende Resultate erzielt werden, zeigen folgende Versuche.

*d*) Bleinitrat 0·5732 (aus der wässerigen Lösung wurde das Blei mit Sodalösung gefällt und das im Filtrat befindliche Natriumnitrat nach dem Verdampfen zur Trockene zur Bestimmung verwendet), Chromoxyd 0·2818, Salpetersäure berechnet 0·2013; gefunden 0·1991. — Verlust 0·0022 gr. Salpetersäure.

*e*) Bleinitrat 0·3575 (ebenso behandelt), Chromoxyd 0·1620, Salpetersäure berechnet 0·1166; gefunden 0·1145. — Verlust 0·0021 gr Salpetersäure.

Die Resultate sind, wie zu erwarten, nach Entfernung des Bleies befriedigend.

Auch den Einfluss von Sulfaten und Cloriden auf den Gang der Bestimmung ermittelte ich; derselbe ist bei den genannten Salzen gleich Null.

*f*) Salpeter 0·4879, Chromoxyd 0·3664; gefunden Salpeter 0·4848. — Verlust 0·0031 gr. Salpeter.

*g*) Salpeter 0·4543, Chromoxyd 0·3412; gefunden Salpeter 0·4514. — Verlust 0·0029 gr. Salpeter.

*h*) Salpeter 0·4149, Chromoxyd 0·3117; gefunden Salpeter 0·4124. — Verlust 0·0025 gr. Salpeter

Es war bei den Versuchen *f* bis *h* etwa 1 gr. Kaliumsulfat und 1 gr. Chlornatrium dem Salpeter beigemengt.

Die Chromsäure wurde bestimmt durch Reduction des gelösten Kalichromates mit Weingeist und Salzsäure und passende Fällung des Chromoxydes.

Ueberblicken wir die gefundenen Thatsachen, so müssen wir die Methode für eine sehr genaue und leicht auszuführende erklären, die aber nur dann genaue Resultate gibt, wenn die atmosphärische Luft gänzlich ausgeschlossen ist und keine Körper vorhanden sind, die unlösliche Chromate bilden.

Auch das bei dieser Reaction sich entwickelnde Stickoxyd kann aufgefangen und bestimmt werden und es ist die leichte Möglichkeit geboten in Einer Analyse zwei sich gegenseitig controlirende Bestimmungen machen zu können, einerseits durch Messen des Stickoxydes, andererseits durch Bestimmung der gebildeten Chromsäure (vergl. p. 34).

Die

## II. Gruppe der Methoden der Salpetersäurebestimmung

umfasst jene Methoden, nach welchen die Salpetersäure in eine andere Stickstoffverbindung, entweder in Stickoxyd oder in Ammon übergeführt wird und diese bestimmt werden. Die der grösseren Uebersichtlichkeit halber vortheilhafte weitere Classification ist von selbst gegeben, je nachdem die Salpetersäure in der einen oder der anderen Form gemessen oder gewogen wird.

### A. Methoden, welche sich auf die Ueberführung der Salpetersäure in Stickoxyd gründen.

Die bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Eisenchlorür nach der Gleichung

$$6\,FeCl_2 + 2\,KNO_3 + 8\,HCl = 4\,H_2O + 2\,KCl + 3\,Fe_2Cl_6 + N_2O_2$$

vor sich gehende Zersetzung wurde bei vielen Methoden der Salpetersäurebestimmung zu Grunde gelegt. Die Bestimmung der Salpetersäure kann entweder aus der Menge des oxydirten Eisens oder aus der Menge des entwickelten Stickoxydes bestimmt werden.

Zuerst wurde der erste Weg eingeschlagen (vergl. die erste Gruppe der Methoden); natürlich kann man die Salpetersäure so nur bei Abwesenheit anderer oxydirender Substanzen bestimmen, desgleichen ist die Methode bei Gegenwart von organischen Verbindungen nicht anwendbar.

Schlösing*) war der erste, welcher die Menge des entwickelten Stickoxydes als Mass für die anwesende Salpetersäure benützte und jene vielfach angewandte Methode angab, welche auch bei Anwesenheit organischer Substanzen uns nicht im Stiche lässt.

Diese Methode ist mehr als eine andere mit einer Anzahl von Modificationen bedacht worden, die nicht immer als Verbesserungen anzusehen sind und im Wesentlichen sich nur durch die verschiedene Art der Messung des Stickoxydes unterscheiden.

1. Kann das entwickelte Stickoxyd als solches gemessen werden,

2. kann es in Salpetersäure zurückverwandelt und diese titrimetrisch bestimmt werden.

Die Reihenfolge der Eintheilung entspricht zwar nicht der historischen Entwicklung, ist aber zweckentsprechender.

*) Journ. f prakt. Chem. 62, p. 142.

## 1. Methoden, welche auf der Zersetzung der Salpetersäure durch Eisenchlorür beruhen.

Der Schöpfer dieser Methoden ist Schlösing*), welcher sie namentlich zur Bestimmung der Salpetersäure im Tabak gebrauchte. Es ist der Hauptvorzug derselben, dass sie eine Bestimmung der Salpetersäure neben organischen Stoffen zulassen. Schlösing mass nicht das entweichende Stickoxydgas, sondern verwandelte es in Salpetersäure, welcher Umweg ihm einfacher und genauer schien; erst später zeigte Schulze**), dass auch eine volumetrische Bestimmung des Gases zu genauen Resultaten führt.

### a) Es wird die Salpetersäure zu Stickoxyd reducirt und dieses wieder in Salpetersäure übergeführt.

Das Princip dieser, wie erwähnt, von Schlösing angegebenen Methode ist also Umwandlung der Salpetersäure in Stickoxyd (durch Eisenchlorür), Sammeln des Gases, Befreien von jedem anderen Gase und Oxydiren mit Sauerstoff, wobei sich Salpetersäure rückbildet und titrimetrisch bestimmt werden kann.

Diese Operationen werden mit Hilfe folgenden Apparates ausgeführt. Man bringt die neutrale Lösung des Nitrates in einen Kolben, dessen ausgezogener Hals durch eine Kautschukröhre *a* mit einer engen Glasröhre verbunden ist, welche am unteren Ende etwas aufwärts gebogen ist. Diese Röhre ist in der Mitte entzweigeschnitten und wieder durch einen Kautschukschlauch verbunden; die Enden der Röhre stossen nicht aneinander und man kann daher den Schlauch durch einen Quetschhahn schliessen.

Man kocht nun die Lösung des Nitrates, bis sie nur noch ein ganz kleines Volumen einnimmt, taucht das Ende des Röhrchens in ein Glas, welches eine concentrirte Eisenchlorürlösung enthält, entfernt die Lampe und regulirt das nun erfolgende Zurücksteigen durch Zusammendrücken des Schlauches (*a*) mit den Fingern und schliesst, wenn eine genügende Menge zugetreten ist, ganz. Dann lässt man wiederholt Salzsäure nachsteigen, wodurch alles Eisenchlorür nachgespült wird und schliesst endlich den Schlauch mit einem Quetschhahn. Nachdem man nun das Ende des Glasrohrs unter eine mit Quecksilber und Kalkmilch gefüllte und mit Quecksilber gesperrte Glasglocke gebracht hat, erhitzt man den Kolben wieder und öffnet den Verschluss des Schlauches, sobald sich ein Druck nach aussen geltend macht.

Nach etwa 10 Minuten langem Kochen ist die Zersetzung beendet.

Die Glocke, in welcher das Stickoxyd aufgefangen wird, verengt sich oben und ist in eine capillare Spitze ausgezogen und zu-

*) Annal. d. Chim. 3 sér. Tom. 40, 479; auch Journ. f prakt. Chem. 62, p. 142.
**) Zeitschr. f. anal. Chem. 9, p. 400.

geschmolzen. Um das Stickoxyd aus der Glocke zu entfernen und wieder in Salpetersäure überzuführen, erhitzt man einen zweiten Kolben, der zu $^1/_4$ mit reinem Wasser gefüllt ist; nun verdrängt man durch Kochen die Luft, schiebt das eine Ende des Schlauches, dessen anderes über den ausgezogenen Hals des Kolbens gezogen wurde, über das Ende der Glocke und bricht deren Spitze ab. Man entfernt jetzt die Lampe, wodurch ein luftverdünnter Raum im Kölbchen entsteht und das Gas in das Kölbchen gesaugt wird.

Sobald die Kalkmilch nahe an die enge Röhre gelangt, schliesst man den Schlauch, führt 20—30 C. C. reines Wasserstoffgas ein und lässt auch dieses vorsichtig einsaugen. Schliesslich lässt man auf dieselbe Art Sauerstoff aus einem Gasometer in den Kolben treten und lässt 20 Min. stehen. Die dann in dem Kolben enthaltene Salpetersäure wird mit verdünnter Natronlauge (Schlösing bediente sich des Kalksaccharates) bestimmt.

Nach diesem Verfahren kann die Salpetersäure in allen Salzen und auch bei Gegenwart von organischen Substanzen bestimmt werden.

---

Die nach dieser Methode erhaltenen Resultate sind nach dem Urtheile aller Chemiker, welche sich damit befassten [Fresenius*), Frühling und Grouven**), Schulze***) Reichardt†)], in hohem Grade befriedigend. Die Vorschläge zu Aenderungen an dem Verfahren zielten nicht auf Erhöhung der Genauigkeit, sondern auf eine Vereinfachung des Apparates. Es ist hier namentlich zu erwähnen, dass Grouven und Frühling**) das Schlösing'sche Entwicklungsgefäss durch Kochflasche und Kautschuckstopfen mit Vortheil ersetzten.

Eine wesentliche Verbesserung brachte Reichardt (a. a. O.) an durch Anwendung eines doppelt durchbohrten Stopfens zum Verschluss des Entwicklungsgefässes Die eine Bohrung trägt das Schlösing'sche Gasentbindungsrohr, die andere ein diesem ähnliches, aber kürzeres Glasrohr, beide sind durch Kautschukschlauch und Quetschhahn verschliessbar. Zuerst wird das kürzere Rohr geschlossen und der Wasserdampf durch das Entbindungsrohr getrieben. Sobald alle Luft ausgetrieben ist, taucht man das Ende unter Quecksilber und schliesst den Hahn, während das andere Rohr geöffnet wird. Sobald auch aus diesem die Luft verdrängt ist, taucht man es in concentrirte Eisenchlorürlösung und lässt diese und dann Salzsäure einfliessen, worauf man den Quetschhahn schliesst und zu kochen beginnt. Wenn sich im Innern ein Druck zeigt, wird das

*) Zeitschr. f. anal. Chem. 1, p. 39.
**) Landwirthschaftl. Versuchsstat. 9, p. 14 und 150.
***) Zeitschr. f. anal. Chem. 6, p. 384 und 9, p. 400.
†) Zeitschr. f. anal. Chem. 9, p. 23.

Gasentwicklungsrohr geöffnet und das Gas, wie Schlösing angegeben, gesammelt.

Die weiters vorgeschlagenen Modificationen werde ich weiter unten beschreiben, nachdem ich meine nach dieser Methode angestellten Versuche mitgetheilt haben werde.

## Eigene Versuche.

Zu meinen Versuchen bediente ich mich des von Reichardt vorgeschlagenen Apparates und arbeitete in der oben angegebenen Weise. Die Glasglocke, welche zum Aufsammeln des Stickoxydgases diente, sperrte ich mit Quecksilber ab und liess ausgekochte Kalilauge aufsteigen. Das zweite, zur Oxydation des Stickoxydes zu Salpetersäure dienende Kölbchen war ebenfalls mit einem Kautschukstopfen verschlossen; zur Titrirung der wässerigen Salpetersäure nahm ich Zehntelnormal-Natronlauge.

*a*) Salpeter 0·1602; verbrauchte Zehntellauge 15·7 C. C., gefunden 0·1587 Salpeter. — Verlust 0·0015 gr. Salpeter.

*b*) Salpeter 0·1448; Natronlauge 14·2 C. C., gefunden 0·1436 Salpeter. — Verlust 0·0012 gr. Salpeter.

*c*) Salpeter 0·1662; Natronlauge 16·4 C. C., gefunden 0·1658 Salpeter. — Verlust 0·0004 gr. Salpeter.

*d*) Salpeter 0·0885; Natronlauge 8·5 C. C., gefunden 0·0859 Salpeter. — Verlust 0·0026 gr. Salpeter.

*e*) Salpeter 0·0249; Natronlauge 2·2 C. C., gefunden 0·0222 Salpeter. — Verlust 0·0027 gr. Salpeter.

*f*) Salpeter 0·0279; Natronlauge 2·4 C. C., gefunden 0·0244 Salpeter. — Verlust 0·0035 gr. Salpeter.

Die bei grossen Mengen in hohem Grade zufriedenstellenden Resultate nehmen an Genauigkeit bei abnehmender Menge ebenfalls ab, eine Erscheinung, die Schlösing nicht entging; es ist dann vortheilhaft das Eisenchlorür stark vorwalten zu lassen.

Durch einen kleinen Kunstgriff kann man das Austreten des Stickoxydes aus der Eisenlösung beschleunigen, welches bei allzugrossem Ueberschuss des letzteren schwierig vor sich geht; man schliesst den Schlauch, während das Rohr unter der Glocke ist und entfernt den Brenner. Bei vorsichtigem Abkühlen des Kolbens entweicht das Stickoxyd beim Abnehmen des Druckes aus der Lösung und kann nun durch erneutes Sieden in die Glocke gebracht werden.

Nachfolgende Versuche wurden mit Salpeter angestellt, welcher mit organischen Substanzen vermischt wurde, um so den Einfluss dieser auf die Genauigkeit der Methode zu prüfen.

*a*) Salpeter 0·1599 gemischt mit 0·4 gr. Stärke; Zehntelnormalnatron 15·7 C. C., gefunden 0·1587 Salpeter. — Verlust 0·0012 gr. Salpeter.

*b*) Salpeter 0·0403 gemischt mit 0·3 gr. Stärke; Natronlauge 3·6 C. C., gefunden 0·0364 Salpeter. — Verlust 0·0039 gr. Salpeter.

*c*) Salpeter 0·1302 gemengt mit 0·5 gr. Harnstoff; Natronlauge 12·6 C. C., gefunden 0·1274 Salpeter. — Verlust 0·0028 gr. Salpeter.
*d*) Salpeter 0·0511 gemengt mit 0·2 gr. Harnstoff; Natron 4·8 C. C. gefunden 0·0485 Salpeter. — Verlust 0·0027 gr. Salpeter.
*e*) Salpeter 0·1399 gemengt mit 0·5 gr. ordinärem Leim; Natron 13·5 C. C., gefunden 0·1365 Salpeter. — Verlust 0·0034 gr. Salpeter.
*f*) Salpeter 0·1173 gemengt mit 0·5 gr. ord. Leim; Natron 10·2 C. C., gefunden 0·1132 Salpeter. — Verlust 0·0041 gr. Salpeter.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass die organischen Substanzen einen Mehrausfall veranlassen, welcher jedoch zu gering ist, um die Methode für weniger genau zu halten.

Somit ist die Schlösing'sche Methode als eine, namentlich für den Zweck, für den sie bestimmt ist, d. h. die Bestimmung von Salpetersäure bei Gegenwart von organischen Substanzen, sehr gute und bessere als irgend eine andere zu bezeichnen. Auch ist das Verfahren, sobald man sich praktisch damit vertraut gemacht hat, nicht complicirt in der Ausführung; es bietet keinerlei Schwierigkeiten und ist in relativ kurzer Zeit auszuführen.

---

Reichardt*) sucht die Anwendung des Quecksilbers als Sperrflüssigkeit zu umgehen und fängt das Stickoxyd in einem mit Natronlauge gefüllten Recipienten auf. Er bemerkt mit Recht, dass der allgemeinen Verwendbarkeit der Schlösing'schen Methode der Gebrauch des Quecksilbers entgegenstehe, welches nur in eigentlichen chemischen Laboratorien in genügender Menge geboten wird. Der Gebrauch von Natronlauge aber bringt viele Unannehmlichkeiten mit sich und deshalb construirte Reichardt folgenden Apparat.

Das Entwicklungskölbchen ist mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen, dessen eine Bohrung ein rechtwinklig abgebogenes Gasentbindungsrohr, dessen andere ein Röhrchen zum späteren Aufsaugen von Eisenchlorür (vergl. p. 28) enthält. Ersteres steht mit einem hohen Glasgefäss in Verbindung, welches mit einem dreifach durchbohrten Stopfen verschlossen ist. Durch zwei Oeffnungen gehen zwei rechtwinklig gebogene Glasröhren bis auf den Boden des Gefässes, ein drittes Rohr endigt genau mit der unteren Fläche des Stopfens. Die eine der erstgenannten Röhren steht durch einen — mittelst Quetschhahn verschliessbaren — Kautschukschlauch mit dem Kölbchen in Verbindung; die andere Röhre ist mit einer ebenso geformten Röhre eines zweiten Gefässes (dem Gefäss I ähnlich) verbunden. Das kurze Rohr ist mittelst Kautschukschlauch und Quetschhahn verschliessbar. Das Gefäss II ist durch einen doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen, dessen eine Bohrung das erwähnte bis zum Boden reichende Rohr, die andere eine mit festem Aetz-

*) Zeitschr. f anal. Chem. 9, p. 24.

natron gefüllte Röhre trägt, um einen Schutz nach aussen zu gewähren.

Gang der Analyse. Das Gefäss II wird mit 10proc. Natronlauge gefüllt und diese in das Gefäss I geblasen, wodurch die Luft aus diesem verdrängt wird. Hierauf leitet man nach I reines Wasserstoffgas und treibt die Lauge wieder nach II und wiederholt diese Operation 2 – 3mal. Jetzt entwickelt man im Kölbchen das Stickoxyd und leitet es nach I, wo es sich sammelt (indem das kurze Rohr wohl verschlossen ist) und die Lauge nach II drängt. Nach Beendigung der Stickoxydentwicklung schliesst man die Verbindung mit dem Kölbchen und saugt ganz nach Schlösing's Vorgang das Stickoxyd durch das jetzt geöffnete kurze Röhrchen in ein Kölbchen, wo es durch hinzutretenden Sauerstoff zu Salpetersäure oxydirt und auf die bekannte Weise bestimmt wird.

Reichardt verwendet viele Aufmerksamkeit auf die Hintanhaltung der atmosphärischen Luft, indem er alle Verbindungsschläuche vor ihrer Verwendung mit Wasser anfüllt, welche Vorsichtsmassregeln ich auch bei meinen Versuchen nicht ausser Acht liess.

## Eigene Versuche.

Dieselben stellte ich nach Angabe Reichardt's an und verwendete besondere Sorgfalt auf die Reinheit des Wasserstoffgases und die Freiheit der Natronlauge von Luft.

*a*) Salpeter 0·3142; Zehntelnormal-Natronlauge 30·7 C. C. gefunden 0·3101 Salpeter. — Verlust 0·0041 gr. Salpeter.

*b*) Salpeter 0·3796; Natronlauge 37·4 C. C., gefunden 0·3781 Salpeter. — Verlust 0·0015 gr. Salpeter.

*c*) Salpeter 0·1884; Natronlauge 18·3 C. C., gefunden 0·1850 Salpeter. — Verlust 0·0033 gr. Salpeter.

*d*) Salpeter 0·1990; Natronlauge 19·4 C. C., gefunden 0·1960 Salpeter. — Verlust 0·0030 gr. Salpeter.

*e*) Salpeter 0·1292; Natronlauge 12·3 C. C., gefunden 0·1244 Salpeter. — Verlust 0·0048 Salpeter.

*f*) Salpeter 0·0555; Natronlauge 5·1 C. C., gefunden 0·0516 Salpeter. — Verlust 0·0039 gr. Salpeter.

*g*) Salpeter 0·0527; Natronlauge 4·7 C. C., gefunden 0·0475 Salpeter. — Verlust 0·0052 gr. Salpeter.

Die erhaltenen Zahlen sind ganz befriedigend. Die Verluste sind zwar grösser als bei Anwendung von Quecksilber als Sperrflüssigkeit, wie Schlösing vorschreibt; es mag dies in dem, wenn auch geringen Luftgehalt der Natronlauge oder in der Einrichtung des Apparates überhaupt zu suchen sein.

Der Vortheil, dass die grossen Mengen Quecksilber entbehrlich sind, dürfte wohl den erwähnten Nachtheil in Schatten stellen.

b. Es wird das entwickelte Stickoxydgas als solches gemessen.

Es ist jedenfalls näher liegend, das bei der Zersetzung von Salpetersäure mit Eisenchlorür sich bildende Stickoxyd dem Volumen nach zu messen, als es wieder zu Salpetersäure zu oxydiren. Dies erwähnt auch Schlösing, der Schöpfer der letzt genannten Methode, gibt jedoch dieser den Vorzug. Er gibt als Grund die Möglichkeit an*), dass bei der Reaction des Eisenchlorürs und der Salpetersäure auf organische Substanzen Gase entweichen können, die durch das Alkali der Glocke nicht absorbirt werden; man müsste demnach auf die gewöhnliche Weise absorbiren lassen und sich überzeugen, dass es keinen Rückstand lässt, respective diesen messen.

In neuerer Zeit wurde diese Art der Bestimmung der Salpetersäure von Schulze**) empfohlen; genau wurde es von Wulfert***) beschrieben. Sie bedienten sich des Quecksilbers als Sperrflüssigkeit, was nach den Versuchen von Reichardt†) und Tiemann††), welche die geringe Löslichkeit des Stickoxydes in wässerigen Lösungen zeigten, durchaus nicht nothwendig ist.

Der von Schulze und Wulfert angewandte Apparat besteht in Folgendem: Das Stickoxydgas wird nach Schlösing's Angabe aus einem luftfreien Kölbchen entwickelt und das entweichende Gas in einem ganz mit Quecksilber abgesperrten Cylinder aufgefangen, welcher oben verengt und durch einen Glashahn verschlossen ist. Dieser Cylinder befindet sich in einem so tiefen Glasgefäss, dass man ihn ganz unter das Quecksilber tauchen kann. Sobald alles Stickoxyd in diesem Gefässe gesammelt und die Röhre wieder erkaltet ist, taucht man den Cylinder ganz unter das Quecksilber, bringt über die obere Oeffnung eine mit Quecksilber gefüllte Messröhre und lässt durch vorsichtiges Oeffnen des Hahnes das Stickoxyd in die graduirte und calibrirte Röhre treten, aber möglichst wenig von der überdestillirten sauren Flüssigkeit; das im Messrohr befindliche Stickoxyd wird nach den gewöhnlichen Methoden gemessen, das Volumen auf Null reducirt und aus diesem die Salpetersäure berechnet.

Wulfert liess bei einer grossen Anzahl von Versuchen das Stickoxyd durch Eisenchlorür absorbiren und es blieb nie mehr als 0·33 C. C. eines Gasresiduums; in einer grossen Menge von Pflanzenextracten wurde nach diesem Verfahren die Salpetersäure bestimmt.

---

*) Journ. f. prakt. Chem 62, p. 147.
**) Zeitschr. f. analyt. Chem. 9, p. 400; N. Repert. f. Pharm. 20, p. 700.
***) Zeitschr. f. analyt. Chem. 9, p. 400; ebenda 10.
†) Zeitschr. f. analyt. Chem. 9, p. 24
††) Bericht d. deutsch. chem. Gesellsch. 11, p. 920.

Viel einfacher gestaltet sich die Sache bei Hinweglassung des Quecksilbers und alleiniger Anwendung von Kalilauge nach Tiemanns (a. a. O.) Angabe. Das Stickoxyd wird über ausgekochter 10proc. Natronlauge in einer graduirten Röhre aufgefangen, dann die letztere in einen geräumigen Cylinder mit Wasser gebracht, um die Lauge zu verdrängen und nachdem man die Flüssigkeitssäule innerhalb der Röhre und ausserhalb derselben auf das gleiche Niveau gebracht hat, abgelesen. Man reducirt nach der Formel

$$v' = \frac{v\,(B-f)\,273}{760\,(273+t)}$$

wo $B$ den Barometerstand, $f$ die der Temperatur entsprechende Tension des Wasserdampfes, $t$ die Temperatur und $v$ das abgelesene Volumen Gas bedeuten.

Multiplicirt man die reducirten Cub. Cent. Stickoxyd mit 2·418, so erhält man die Milligramme Salpetersäure.

## Eigene Versuche.

Ich machte einige Analysen nach dem von Tiemann modificirten Schulze'schen Verfahren.

Ich zersetzte den Salpeter in dem p. 30. beschriebenen Entwicklungskölbchen von etwa 150 C. C. Capacität und tauchte das Gasentwicklungsrohr in eine mit 10proc. Natronlauge gefüllte Glasschale, in welcher eine mit Natronlauge gefüllte graduirte Messröhre umgestürzt war; in dieser wird das Stickoxyd aufgefangen und beim Passiren der Natronlauge von allen sauren Dämpfen befreit. Nach etwa 10 Minuten langem Kochen nimmt man das Kölbchen auseinander, bringt die Messröhre mit Hilfe eines Porzellanschälchens in einen mit Wasser gefüllten Glascylinder, wodurch die Kalilauge bald durch Wasser verdrängt wird. Man verschliesst nun das Rohr unter Wasser mit dem Daumen und lässt das Wasser ein Mal langsam an den Wänden der Röhre hinabfliessen, um dieselbe von der anhaftenden Kalilauge zu befreien. Man bringt dann den inneren und äusseren Stand des Wassers in's Gleichgewicht und liest nach 1 Stunde ab.

Das Volumen wurde auf Null Grad Temperatur und 760 Mm. Barometerstand reducirt und daraus die freie Salpetersäure berechnet.

*a*) Salpeter 0·2097 gaben 50·2 C. C. Stickoxydgas bei 753·5 Mm. Barom. und 18° C. Temperatur; reducirtes Vol. 45·74; gefunden 0·2072 gr. Salpeter. — Verlust 0·0025 gr. Salpeter.

*b*) Salpeter 0·2009 gaben 47·7 C. C. Stickoxyd bei 753·3 Mm. Barom. und 17° C.; reducirtes Vol. 43·66 C. C.; gefunden 0·1976 gr. Salpeter. — Verlust 0·0033 gr. Salpeter.

*c*) Salpeter 0·1338 gaben 32·5 C. C. Stickoxyd bei 21° C. und 756·7 Mm. Barom reducirtes Volum. 29·32 C. C.; gefunden 0.1327 Salpeter. — Verlust 0.0011 gr. Salpeter.

*d*) Salpeter 0·1482 und 2 gr. Zucker gaben 35·3 C. C. Stickoxydgas bei 21° C. und 756·0 Mm. Barom.; reducirtes Vol 31·80 C. C.; gefunden 0·1440 gr. Salpeter. — Verlust 0.0042 gr. Salpeter.

*e*) Salpeter 0·1302 und 2 gr. ordinären Leim gaben 30·8 C. C. Stickoxyd bei 19° C. und 755·3 Mm. Barom. reducirtes Vol. 27·99 C. C.; gefunden 0·1267 Salpeter. — Verlust 0·0035 gr. Salpeter.

Diese Methode gibt, wie die aus meinen Analysen sich ergebenden Zahlen beweisen, ganz genaue Resultate, auch wenn nicht Quecksilber als Sperrflüssigkeit verwendet wird und die Manipulationen sind sehr einfach. Die Bestimmung ist schnell ausgeführt und erfordert ohne Zweifel weniger Geschicklichkeit, als die Schlösing'sche Methode. Aber trotzdem gebe ich der genauen und eleganten Methode Schlösing's in complicirten Fällen (z. B. Tabak) den Vorzug, weil sich indifferente Gase entwickeln können, die dann beim Messen einen Fehler bewirken, aber bei dem Schlösing'schen Verfahren in Bezug auf das Endresultat ohne Einfluss bleiben; die Tiemann'sche Methode eignet sich besonders zu Salpetersäurebestimmungen in Brunnenwasser etc.

NB. In Betreff der Details der Umwandlung der Salpetersäure in Stickoxyd durch Eisenchlorür, verweise ich auf den vorigen Abschnitt a. p. 27.

---

## 2. Methoden, welche auf der Zersetzung der Salpetersäure durch Chromoxyd beruhen.

Die Oxydation des Chromoxydes durch schmelzenden Salpeter hatte Wagner zur Aufstellung seiner Methode geführt, bei welcher die Chromsäure bestimmt und daraus die Salpetersäure berechnet wird.

Später beschrieb er*) dasselbe Verfahren mit der Bestimmung des entweichenden Stickoxydgases; die Methode ist also analog den p. 27 beschriebenen Methoden, welche sich von jener nur dadurch unterscheiden, dass bei derselben das Stickoxyd durch Einwirkung von Chromoxyd, bei jenen aber durch Eisenchlorür entwickelt wird.

Wagner gab in eine hinten zugeschmolzene Röhre circa $^3/_4$ gr. Natriumbicarbonat, dann das Gemenge von Salpeter, Chromoxyd und Soda (vergl. p. 22); an das offene Ende der Röhre wurde ein Gasleitungsröhrchen befestigt. Zum Auffangen des Gases bedient er sich eines mit Quecksilber gefüllten Glaskolbens, der in einer Quecksilberwanne umgestürzt ist. In den Kolben lässt man eine bestimmte Menge verdünnte Normalnatronlauge aufsteigen und dann circa 100 C. C. Sauerstoff. Nachdem durch kurzes Erhitzen

*) Dingl. polyt. Journ. 201, p. 423.

des Natriumbicarbonates die Luft verdrängt ist, bringt man die Gasleitungsröhre unter die Oeffnung des Kolbens und erhitzt die Substanz etwa 10 Minuten lang. Das entweichende Stickoxyd gelangt in den Kolben zum Sauerstoff, oxydirt sich und wird von der Natronlauge absorbirt. Es wird nun so viel Sauertsoff in den Cylinder gelassen, dass das Quecksilber im Innern nur noch 1" hoch steht. Nach einer Viertelstunde wird der Kolben umgestürzt, die Natronlauge abgegossen und siedend mit Normalschwefelsäure titrirt. — Hieraus lässt sich die Salpetersäure berechnen. — Beleganalysen theilt Wagner nicht mit.

## Eigene Versuche.

Bei meinen Versuchen zur Prüfung der Methode bediente ich mich des p. 23 angegebenen Apparates. Das Gemenge brachte ich, in einem Platinschiffchen befindlich, in eine eben genug weite Kaliglasröhre, aus der die Luft durch Kohlensäure — entwickelt aus einem constanten Kohlensäureapparat — verdrängt wurde. Sodann begann ich (bei einem ziemlich langsamen Kohlensäurestrom) zu erhitzen und sammelte das Gas in dem oben beschriebenen, mit Normalnatron und Sauerstoff gefüllten Kolben, wobei nicht versäumt wurde, die letzten Reste Stickoxyd durch weiteres Durchleiten von Kohlensäure in den Kolben zu bringen. Es muss zu starke Kohlensäureentwicklung vermieden werden, damit nicht allzu viel davon in den Kolben gelangt.

Die Titrirung wurde mit Normalschwefelsäure vorgenommen und mit einer Zehntelsäure zu Ende titrirt.

*a*) Salpeter 0·3204, vorgeschlagen 20 C. C. Normalnatron; zur Neutralisation nach Absorption der Salpetersäure waren 16·85 C.C. Normalschwefelsäure nöthig; gefunden 0·3186 Salpeter. — Verlust 0·0018 gr. Salpeter.

*b*) Salpeter 0·3419, vorgeschlagen 20 C. C. Normalnatron; Schwefelsäure 16·65 C. C.; gefunden 0·3387 Salpeter. — Verlust 0·0032 gr. Salpeter.

*c*) Salpeter 0·3402; vorgeschlagen 20 C. C. Natron; Schwefelsäure 16·65 C. C.; gefunden 0·3387 Salpeter. — Verlust 0·0015 gr. Salpeter.

*d*) Salpeter 0·1230; vorgeschlagen 10 C. C. Natron; Schwefelsäure 8·81 C. C.; gefunden 0·1203 Salpeter. – Verlust 0·0027 gr. Salpeter,

*e*) Salpeter 0·2462; vorgeschlagen 10 C. C. Natron; Schwefelsäure 7·60 C. C.; gefunden 0·2426 Salpeter. — Verlust 0·0036 Salpeter.

Wenn schon die Schlösing'sche Methode bei Anwesenheit von vielen organischen Substanzen minder genaue Resultate gibt, so ist es erklärlich, dass die Reduction der Salpetersäure zu Stickoxyd bei erhöhter Temperatur nach Wagner's Vorgang noch viel

unregelmässiger verlaufen muss. Ich habe Versuche mit Salpeter, welcher mit organischen Substanzen gemengt war, angestellt; die erhaltenen Zahlen zeigten so bedeutende Differenzen, dass sie sich der Wahrheit nicht einmal näherten.

Ganz natürlich kann man das entweichende Stickoxyd, anstatt es in Salpetersäure überzuführen, auch als solches messen, nachdem man es durch Kalilauge zuvor von Kohlensäure befreit hat; in diesem Falle gilt alles p. 32 Gesagte.

In den gegebenen Grenzen gibt die Wagner'sche Methode ganz vorzügliche Resultate, wie vorliegende Analysen beweisen, steht aber in Bezug auf die Allgemeinheit der Anwendbarkeit hinter jenen Methoden zurück, welche sich auf die Zersetzung der Salpetersäure durch Eisenchlorür gründen. An Einfachheit und Schnelligkeit der Ausführung steht sie wohl unter allen ähnlichen Methoden oben an.

---

## B. Methoden, welche sich auf die Ueberführung der Salpetersäure in Ammoniak gründen.

Die Thatsache, dass Nitrate durch Zink, Aluminium etc. sowohl in saurer als in alkalischer Lösung zu Ammoniak reducirt werden, war schon lange bekannt.

Ein altes Experiment ist die Erzeugung von Ammoniak durch Erhitzen von Salpeter mit überschüssigem Zink und Kalilauge.

Auch hat bekanntlich Kuhlmann gezeigt, dass, wenn man in ein Gefäss, aus welchem sich nascirender Wasserstoff entwickelt, Salpetersäure oder ein Nitrat bringt, die Gasentwicklung nachlässt und bisweilen sogar vollständig aufhört; er wies nach, dass sich hiebei ein Ammonsalz bildet, das durch Umwandlung der Salpetersäure in Ammoniak auf Kosten des frei werdenden Wasserstoffes entsteht. Es frug sich nun, ob diese Umwandlung vollständig vor sich geht, und diese Frage beantwortete Martin*) bejahend und gab zugleich eine Methode der Bestimmung der Salpetersäure an. Er bringt in die wässerige Lösung des Nitrates Zink und setzt ganz reine Schwefelsäure oder Salzsäure zu; das gebildete Ammon wird mit Kalilauge abdestillirt und titrit.

Es ist eigenthümlich, dass die Ansichten der Chemiker über die ganze Gruppe der hieher gehörigen Methoden in den bedeutendsten Punkten auseinander gehen. Während Schulze**) die Methode Martins, wegen unvollständigen Verlaufes der Reaction verwirft, empfehlen sie Krocker und Dietrich***) direct an und geben ihr sogar den Vorzug vor der Ueberführung der Salpetersäure in Ammon in alkalischer Lösung. Fresenius†) ver-

*) Compt. rend. Bd. 37. p. 947, auch Journ. f. prakt. Chem. 61, p. 247.
**) Chem. Centralbl 1851, pag. 657.
***) Zeitschr. f. anal Chem. 3, p. 64
†) Anleit. z. quant. chem. Analyse. 4. Aufl., p. 372.

warf dies Verfahren, weil das Zink in saurer Lösung die Salpetersäure sehr langsam und unvollständig in Ammoniak umsetzt. Diesem Urtheile schliesst sich auch Terreil*) an und es ist ein einfaches und überzeugendes Experiment 0.010 gr. Salpeter 12 Stunden lang in angesäuertem Wasser mit Zink zu behandeln, wonach es noch nicht vollständig in Ammonsalz übergeführt ist, denn die Flüssigkeit entfärbt noch übermangansaures Kali.

Die Unverlässlichkeit der Reduction der Salpetersäure in saurer Lösung war schon früher ausgesprochen, wenn auch nicht bewiesen. Dies brachte Schulze**) auf den Gedanken, die von ihm gemachte Beobachtung, dass Salpetersäure in alkalischer Lösung bei Einwirkung von Zink oder Aluminium oder Natriumamalgam ausnehmend leicht in Ammon umgewandelt wird, zur quantitativen Bestimmung der Salpetersäure zu benützen. Als Bedingungen des Gelingens zählt er folgende Punkte auf:

1. Das Zink wird durch Schütteln mit etwas Salzsäure und Platinchlorid verplatinirt und dann gut gewaschen.

2. Das Nitrat wird in Kalilauge von 1·3 spec. Gew. oder Natronlauge von 1·35 sp. Gew. gelöst und das platinirte Zink muss mit diesem Gemisch 3—4 Stunden kalt stehen bleiben, bevor man das Ammon abdestillirt (auf 0·1—0·3 gr. Salpeter : 10—15 gr. Zinkpulver).

3. Muss man beim Destilliren ein aufwärtsgerichtetes Abzugsrohr anwenden, um das Ueberreissen von Flüssigkeitstheilchen zu vermeiden.

4. Die Destillation wird fortgesetzt bis $^2/_3$ der Flüssigkeit abdestillirt sind und das überdestillirte Ammon als Platindoppelsalz bestimmt.

Schulze erhält damit meist genaue Resultate.

Die Einwirkung des platinirten Zinks ist elektrolytischer Art; das Zink wird oxydirt und der Wasserstoff bildet sich auf der Oberfläche des Platins; Kupfer und Zinn wirken dem Platin ähnlich. Am stärksten aber geht diese Einwirkung vor sich, wie schon Runge***) gefunden hat, wenn das Zink mit Eisen verbunden ist, dann verhält sich der Gewichtsverlust des Zinkes, je nachdem es für sich oder mit Platin oder Eisen verbunden in eine Kalilösung (1 Th. Aetzkali in 4 Thle. Wasser) eingetaucht wird, wie 1 : 11 : 148. — Daraus ist ersichtlich, dass die Zink-Eisen-Combination eine weit energischere Reaction einleitet als Zink und Platin.

Wolf†) wendet dies Gemenge bei unserer Methode zuerst an (Zinkdrehspähne und Eisenfeile) und verwendet als alkalische

*) Compt. rend. 63, p. 630; auch Zeitschr. f. anal. Chem. 6, p. 34.
**) Chem. Centralbl. 1861, p. 657 und 833.
***) Pogg. Annal. 16, p. 429.
†) Chem. Centralbl. 1862, p. 379; auch Zeitschr. f. anal. Chem. 2, p. 401.

Flüssigkeit eine Lösung von 1 Th. Aetznatron in 7 – 8 Th. Wasser. Das ausgeschiedene Ammoniak zersetzt er mit Bromlauge und misst den ausgeschiedenen Stickstoff.

Ausführlich beschrieb Harcourt*) die Methode. Er bringt die Ammoniak entwickelnde Mischung von Salpeter, Kalilauge und Zink-Eisen in ein Kölbchen, welches mittelst eines zweimal rechtwinklig gebogenen Rohres mit einem zweiten etwas kleineren Kölbchen, das etwas Wasser enthält, in Verbindung steht. Nachdem die aus dem Entwicklungskölbchen entweichenden Dämpfe auch das zweite passirt haben, streichen sie durch ein Kühlrohr, woselbst sie condensirt und in eine zweimal tubulirte Vorlage geleitet werden, deren einer Tubulus mit dem Kühlrohr, der andere mit einer mit titrirter Schwefelsäure gefüllten Kugelröhre in Verbindung steht; auch die tubulirte Vorlage enthält eine abgemessene Menge titrirter Schwefelsäure, so dass keine Spur Ammoniak entweichen kann.

Das Entwicklungskölbchen enthält ungefähr 50 gr. fein granulirtes Zink und etwa 25 gr. Eisenfeile, dann fügt man das abgewogene Nitrat (etwa $^1/_2$ gr. Salpeter), 20 C. C. Wasser und 20 C. C. Kalilauge von 1·3 sp. Gew. zu.

Beide Kölbchen befinden sich in einem Sandbad; dieses wird nun so erhitzt, dass die alkalische Flüssigkeit ins Kochen kommt und dann die Lampe so gestellt, dass auch das im zweiten Kölbchen befindliche Wasser gelinde siedet. Die Flüssigkeit wird so in einer Operation zweimal destillirt und die Spuren von Kalilauge, welche übergerissen werden, werden im zweiten Kölbchen vollständig zurückgehalten.

Die Destillation erfordert 1—2 Stunden. Nach Beendigung derselben wird der Kühler mit Wasser abgespült, das Spülwasser und die in dem Kugelrohr befindliche Schwefelsäure in die Vorlage gebracht und die noch freie Säure mit Natronlauge titrirt.

Chlormetalle und Sulfate sind ohne allen Einfluss, sowie die Nitrate aller jener Basen, welche ohne Einwirkung auf Zink und Eisen sind. Bleinitrat gab bei directer Bestimmung einen kleinen Fehler.

Die im Vorhergehenden angegebenen Methoden leiden an dem Uebelstande, dass die kalische Reductionsflüssigkeit (welche auch gelöstes Zinkoxyd enthält) ausserordentlich leicht schäumt; der Entwicklungskolben wird oft ganz mit Blasen erfüllt und die Flüssigkeit kann sogar übersteigen.

Weingeistige Kalilösungen schäumen nicht und deshalb ersetzt Siewert**) die wässerige Kalilauge durch eine weingeistige. Sein Apparat besteht aus einem 300 350 C. C. fassenden Kochkolben mit Entwicklungsrohr, welches in ein mit titrirter Schwefelsäure gefülltes Absorptionskölbchen führt und unter die Säure

*) Journ. of the Chem. Soc. 15, p. 385; auch Zeitschr. f. anal. Chem. 2, p. 14.
**) Annal. d. Chem. u. Pharm. 125, p. 293.

taucht. Dieses Absorptionskölbchen steht mit einem zweiten eben solchen und mit Schwefelsäure halb gefüllten in Verbindung, damit die letzten Spuren Ammon in diesem zurückgehalten werden. In den Kochkolben trägt Siewert 4 gr. Eisen, 8—10 gr. Zinkpulver ein, ferner 16 gr. festes Aetzkali und 100 C. C. Alkohol von 0·825 sp. Gew. Er stellt es als gleichgiltig hin, entweder die Gasentwicklung sich erst in der Kälte vollziehen zu lassen oder dieselbe gleich anfangs durch eine kleine Flamme zu verstärken.

Das gebildete Ammon geht nach Verlauf einer halben Stunde in dem Masse über, als Alkohol abdestillirt.

Um die letzten Reste Ammon überzutreiben, erhitzt man entweder so lange bis Wasser überzugehen beginnt, oder man giesst schnell ein- oder zweimal 10—15 C. C. Alkohol in den Entwicklungskolben nach und destillirt denselben wieder ab. Nach 2- bis 3stündiger Destillation wird die Menge des gebildeten Ammoniaks durch Titriren der überschüssig vorgeschlagenen Schwefelsäure mit Natronlauge bestimmt.

Diesem Verfahren wurde von Hager*) der Vorwurf der Ungenauigkeit gemacht, nicht sowohl dem Princip, sondern dem angewandten Apparate, der zu voluminös sei, so dass nicht unbedeutende Verluste stattfinden. Er vermeidet diese Fehlerquelle durch Anwendung eines nur 50 C. C. Capacität habenden Destillationskölbchens, welches mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossen ist; die eine Bohrung enthält ein zweimal rechtwinklig gebogenes Gasleitungsrohr, welches wie bei Siewert zu dem Absorptionskölbchen führt. Die andere Bohrung trägt ein pipettenähnliches Reservoir, welches nach Belieben geöffnet und geschlossen werden kann. Die Gasentwicklungsröhre ist an dem abwärtsgebogenen Schenkel zu einer Kugel erweitert, damit sich daselbst etwa zurücksteigende Säure der Vorlage ansammeln kann.

Das Reservoir fasst etwa 10 C. C. und wird mit 60proc. Weingeist gefüllt. In den Entwicklungskolben bringt man 0·5 gr. Nitrat, 2·5 3 gr. Eisenfeile, 6—7 gr. Zinkstaub und zuletzt 8 gr. ganz trockenes zerkleinertes Aetzkali. In die Vorlage werden 15 C. C. Normal-Schwefelsäure gebracht und alle Verbindungen geschlossen. Jetzt lässt man etwa die Hälfte des Weingeistes in den Kolben einfliessen; es tritt die Reaction unter heftiger Erwärmung ein und die Ammoniakentwicklung beginnt sofort. Sobald sich der Entwicklungskolben abzukühlen beginnt, erwärmt man, destillirt das Ammoniak über und lässt gegen das Ende der Operation den übrigen Weingeist in den Kolben fliessen, der ebenfalls überdestillirt wird. — Bei Anwesenheit von organischen Substanzen sind diese Methoden alle unbrauchbar, wie Siewert**) und Frühling***) nachwiesen.

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 10, p. 334.
**) Annal. d. Chem. u. Pharm. 125, p. 293.
***) Landwirthsch. Versuchsstat. 8, p. 473.

## Eigene Versuche.

Ueber keine der Methoden der Salpetersäurebestimmung machten sich so verschiedene Meinungen geltend. Während einige Chemiker diese Methode aufs wärmste anempfehlen und ihre Ansicht durch gut übereinstimmende Beleganalysen unterstützen, sprechen andere, ebenfalls gestützt auf analytische Daten, derselben jeden Werth ab. Nicht nur über die Zweckmässigkeit der Modificationen dieser Methode ist man nicht einig (s. oben), sondern in einem der besten Handbücher der analytischen Chemie*) ist die Methode geradezu für unbrauchbar erklärt

Diese auffallende Erscheinung lässt sich nur so erklären, dass unter verschiedenen Umständen, denen man zu geringe Bedeutung beilegte, gearbeitet wurde. Harcourt schreibt vor, das Gemenge (Salpeter, Zink-Eisen und Kalilauge) unmittelbar nach dem Eintragen zu erwärmen und successive zum Kochen zu erhitzen, während Schulze und Wolf (a. a. O.) das Gegentheil vorschreiben, d. h. ein längeres Stehen in der Kälte für nothwendig halten, um den vollständigen Verlauf der Reaction zu sichern und endlich Siewert (a. a. O.) es für gleichgiltig erklärt, ob man die Reaction anfangs bei gewöhnlicher Temperatur verlaufen lasse oder sogleich zu erwärmen beginne, ebenso unbestimmt drückt sich Fr. Schneider**) aus. Es erscheint aber auch bei nur oberflächlicher Betrachtung klar, dass die Temperatur, mit anderen Worten die Raschheit des Verlaufes der Reaction auf das Resultat nicht gleichgiltig sein kann; Wolf (a. a. O.) betont, es sei bei raschem Erhitzen unmöglich, alle Salpetersäure in Ammon überzuführen, so lange man auch die Wasserstoffentwicklung fortgehen lässt.

Ebenso bedeutende Differenzen erscheinen bei den Angaben über die zweckmässigste Concentration der Kalilauge; Wolf bediente sich einer Lösung von 1 Th. Aetzkali in 7–8 Th. Wasser, Harcourt aber im Verhältnisse 1 : 6·6; ersterer legt auf die Concentration grosses Gewicht, letzterer erklärt sie für unwesentlich, da die Flüssigkeit bei der Destillation alle Concentrationsgrade durchlaufe, nur anfangs dürfe sie von vorhinein nicht zu concentrirt sein.

Bei diesen Verhältnissen muss man sich klar vor Augen halten, dass Wolf seine concentrirte Lauge in der Kälte wirken lässt, Harcourt seine weniger concentrirte gleich bei Beginn der Operation erwärmt. Der Anwendung von Weingeist scheint man keinen weiteren Einfluss als den, Schäumen zu verhindern, beigelegt zu haben und auch hier finden wir dieselbe Meinungsverschiedenheit bezüg-

*) Rose's Handb. d. analyt. Chem. v. Finkener 2, p. 829.
**) Zeitschr. f. analyt. Chem. 3, p. 61.

lich der Temperatur und Concentration der Kalilauge. Hager (a. a. O.) wendet sie viel concentrirter, als Siewert (a. a. O.) an und jener arbeitet gleich zu Beginn der Reaction bei höherer Temperatur, als dieser. Es ist merkwürdig, dass Hager bei Anwendung einer concentrirten Kalilauge und sofortiger Erwärmung des Gemisches bessere Resultate erzielt, als Siewert im entgegengesetzten Falle.

Die Frage, ob platinirtes Zink, oder Zink-Eisen, oder Aluminium, scheint ziemlich einstimmig zu Gunsten der Zink-Eisen-Mischung beantwortet zu sein, ohne die Trefflichkeit des Aluminiums anzuzweifeln.

Endlich mag auch der Umstand, dass sich Eisenoxyd-Ammoniak, vielleicht auch Zinkoxyd-Ammoniak bildet und das Ammon schwieriger überdestillirt, zu Verlusten Veranlassung gegeben haben.

Ich war bestrebt in diese Sache Klarheit zu bringen und musste daher alle Methoden unter Variation der Verhältnisse durchprüfen, um die Bedingungen eines günstigen Verlaufes oder die Unmöglichkeit eines solchen angeben zu können. Es gelang mir in der That die Quelle der Widersprüche zu finden und jene Bedingungen und Vorsichtsmassregeln auszumitteln, welche die früher unzuverlässige Methode zu einer sehr genauen machen, die allen Anforderungen entspricht, welche die heutige Chemie an eine Bestimmungsmethode stellen kann.

Ich werde zuerst das Ergebniss meiner Untersuchungen mittheilen (wie ich es auch im Vorhergehenden gehalten habe), d. h. jenes Verfahren, welches ich bei dieser Art der Bestimmungen für das beste und am sichersten durchführbare halte und erst dann im Detail jene Versuche, welche keine günstigen Resultate gaben und mich bei der Angabe des ersteren leiteten.

Von den beschriebenen Apparaten scheint der Harcourt'sche der rationellste, durch Anbringen eines zweiten Condensationskölbchens; auch dieser bietet keine genügende Garantie, wie ich mich überzeugte, gegen das Ueberreissen von Kalilauge in die Vorlage, namentlich gegen das Ende der Operation, wo die Lauge leicht überschäumt,

Zugleich suchte ich dem Schäumen der wässerigen Kalilauge vorzubeugen, ohne mich der weingeistigen Kalilösung bedienen zu müssen, welche nur dieses Umstandes wegen empfohlen ist, und verwendete grosse Sorgfalt auf das vollständige Abdestilliren des Ammoniak's, was durchaus nicht leicht vor sich geht.

Durch die Construction des Apparates und die veränderte Manipulation, gegenüber den bisherigen Angaben, erreichte ich die Eliminirung aller dieser Fehlerquellen.

Anstatt des Kolbens, dessen sich Harcourt bedient, verwendete ich eine tubulirte nicht allzugrosse Retorte, deren aufwärts gerichteter Hals mittelst eines Glasrohrs mit einem kleinen Kölbchen in Verbindung steht, welches durch einen doppelt durchbohrten

Kautschukstopfen verschlossen ist; die eine Bohrung enthält das von der Retorte kommende nach abwärts gebogene Gasleitungsrohr, die andere ein zweimal rechtwinkelig gebogenes Glasrohr, dessen aufsteigender Theil zu einer länglichen Kugel aufgeblasen ist. Der absteigende Schenkel stellt die Verbindung mit einem Peligot'schen Kugelapparat her, welcher beim Versuch mit Normal-Schwefelsäure gefüllt wird. In den Tubulus der Retorte ist eine Trichterröhre, deren Ende ausgezogen und umgebogen ist, eingepasst, welche je nach Bedarf durch einen gut eingeschliffenen Glashahn geöffnet oder geschlossen werden kann und bis zum Boden der Retorte reicht.

Der Peligot'sche Apparat ist mit einem Aspirator in Verbindung gebracht, so dass es möglich ist, Luft durch den ganzen Apparat zu saugen, und den Luftstrom beliebig reguliren zu können.

Retorte und Kölbchen ruhen auf einem Drahtnetze und können selbständig, jedes für sich erhitzt werden.

Das abgewogene Nitrat wird in die Retorte gebracht, dann die Zink-Eisenmischung in dem von Harcourt angegebenen Verhältniss zugesetzt und durch Schütteln mit der Substanz gemischt, dann etwa 50 C. C. Kalilauge 1·15 — 1·25 spec. Gew. durch die Trichterröhre nachfliessen gelassen. Die Mischung wird jetzt etwa 1 Stunde sich selbst überlassen; die sofort beginnende Gasentwicklung geht ruhig vor sich und wird bei dem darauffolgenden Erwärmen lebhafter. Würde man sogleich erhitzen, so wäre, wie meine folgenden Versuche beweisen, ein Verlust unvermeidlich.

Nach einstündigem Stehen also beginnt man mit der Destillation, indem man (bei verschlossenem Kugeltrichter) die Retorte erhitzt, bis die Flüssigkeit zu sieden beginnt, und setzt die Destillation so lange fort, bis circa 5—10 C. C. Flüssigkeit (ammonhältiges Wasser und mitgerissene Kalilauge) in das Kölbchen übergegangen sind. Jetzt saugt man mittelst des Aspirators einen mässig raschen Luftstrom — von Ammoniak und Ammonsalzen befreit — durch den Apparat, ohne die Destillation zu unterbrechen. Die Luft streicht in feinen Blasen durch die ausgezogene Spitze der Trichterröhre durch die ammoniakhältige kalische Flüssigkeit; sodann erhitzt man auch das Sammelkölbchen, um das in diesem condensirte Ammoniak zu verjagen und kocht so lange unter beständigem Durchleiten von Luft, bis nur ganz wenig Flüssigkeit noch darinnen ist.

Das hinter dem Kölbchen angebrachte kugelförmig erweiterte Rohr schützt vor jedem Ueberreissen von Kalilauge

Nach genügend langem Kochen unter Luftdurchsaugen gelingt es leicht, alles Ammoniak in die vorgeschlagene titrirte Schwefelsäure zu bringen. Durch Titriren der Säure mit Zehntelnormal-Natron kann man leicht finden, wie viel Schwefelsäure durch das Ammon neutralisirt wurde.

Das Durchleiten von Luft ist von ungeheurer Wichtigkeit für den Erfolg der Analyse; es verfolgt den doppelten Zweck:

1. Es geht das Abdestilliren des Ammon's rasch und vollständig vor sich; bei der Unterlassung werden Spuren von Ammoniak hartnäckig in der kalischen Flüssigkeit zurückgehalten.

2. Macht sich ein Schäumen und Stossen der Lauge in der Retorte beim Kochen nicht störend bemerkbar, wenn durch die kochende Flüssigkeit beständig ein Luftstrom geleitet wird; unterbricht man den Luftstrom nur auf wenige Augenblicke, so wird ein heftiges Schäumen eintreten. Auf diese Weise kann man sich leicht von der guten Wirkung dieser Vorrichtung überzeugen. Ja es kann dann sogar oft plötzlich ein Theil der Flüssigkeit durch die Trichterröhre zurückgeschleudert werden; besonders gegen das Ende der Operation kann man dies (bei Unterbrechung des Luftstromes) beobachten.

Ich muss also das Destilliren in einem Luftstrom als einen wesentlichen Moment für das Gelingen der Operation bei Anwendung von wässeriger Kalilauge erklären.

Die Anwendung von Weingeist, der wohl gute Dienste leistet (siehe unten) zur Hintanhaltung des Schäumens oder Stossens, ist somit entbehrlich, denn einen anderen bedeutenden Vorzug, als diesen besitzt er eben nicht. Ich habe eine Reihe von Versuchen angestellt nach dieser Methode unter verschiedenen Verhältnissen und mich dabei des chemisch reinen Salpeters bedient.

*a*) Salpeter 0·3496; vorgeschlagen 10 C. C. Normal-Schwefelsäure; zur Neutralisation des noch frei vorhandenen Restes (nach Absorption des Ammoniaks) 6·55 C. C. Normalnatron (mit $^1/_{10}$ Natron zu Ende titrirt) verbraucht. — Gefunden 0·3487 Salpeter; — Verlust 0·0009 gr. Salpeter.

*b*) Salpeter 0·3588; verbrauchte Natronlauge 6·46 C. C. Gefunden 0·3579 Salpeter; — Verlust 0·0007 gr. Salpeter.

*c*) Salpeter 0·2006; verbrauchte Natronlauge 8·03 C. C.; gefunden Salpeter 0·1991; — Verlust 0·0015 gr. Salpeter.

*d*) Salpeter 0·2326; verbrauchte Natronlauge 7·72 C. C.; gefunden Salpeter 0·2305; — Verlust 0·0021 gr. Salpeter.

Bei den Versuchen *a*—*d* arbeitete ich unter den p. 41 angegebenen Verhältnissen, d. h. liess die Zink-Eisenmischung zuerst bei gewöhnlicher Temperatur einwirken und destillirte im Luftstrom. Die Kalilauge hatte das spec. Gew. 1·15. Die Einwirkung und die dadurch bedingte Wasserstoffentwicklung geht ruhig vor sich und wird beim darauffolgenden Erwärmen lebhafter. Im Widerspruch mit Harcourt's Angabe fand ich, dass die einmal gebrauchte Mischung aus Zinkpulver und Eisenfeile zu einem zweiten Versuch nicht mehr verwendbar ist, weil dann die Ueberführung in Ammoniak nicht mehr vollständig geschieht.

Weitere Analysen machte ich mit dichterer Kalilauge.

*e*) Salpeter 0·3723; vorgeschlagen 10 C. C. Normal-Schwefelsäure; verbrauchte Natronlauge 6·33 C. C., gefunden 0·3710; — Verlust 0·0013 gr. Salpeter.

*f*) Salpeter 0·3580; Natronlauge 6·48 C. C.; gefunden Salpeter 0·3558; — Verlust 0·0022 gr. Salpeter.

Die verwendete Kalilauge hatte das spec. Gew. 1·25; im Uebrigen wurde ganz wie bei den Versuchen *a*—*d* gearbeitet. Es zeigt sich, dass die Dichte der Kalilauge in nicht allzu engen Grenzen liegt und die Resultate sind (bei anfänglichem Verlauf der Reaction in der Kälte) ganz befriedigend.

Die Verhältnisse gestalten sich ungünstiger, wenn man die Reaction gleich bei Beginn durch Erwärmen unterstützt und beschleunigt.

*g*) Salpeter 0·2407; verbrauchte Norm.-Natronlauge 7·71 C. C.; gefunden 0·2315 gr. Salpeter; — Verlust 0·0092 gr. Salpeter.

*h*) Salpeter 0·2972; Natronlauge 7·14 C. C.; gefunden Salpeter 0·2892; — Verlust 0·0080 gr. Salpeter.

*i*) Salpeter 0·3101; Natronlauge 6·99 C. C.; gefunden Salpeter 0·3043; — Verlust 0·0058 gr. Salpeter.

*k*) Salpeter 0·2952; Natronlauge 7·22 C. C.; gefunden Salpeter 0·2811; — Verlust 0·0141 gr. Salpeter.

*l*) Salpeter 0·2938; Natronlauge 7·29 C. C.; gefunden Salpeter 0·2740; — Verlust 0·0198 gr. Salpeter.

Die Versuche *g*—*i* wurden mit Kalilauge spec. Gew. 1·15 angestellt. Die Versuche *k*—*l* mit solcher von 1·30 spec. Gew. und bei allen fünfen sogleich nach dem Eintragen der Kalilauge erhitzt, sonst wie bei den vorigen verfahren. Wir sehen aus den Resultaten, dass die Verluste bei sofortigem Erwärmen grösser sind, als wenn man dies nicht thut und einige Zeit stehen lässt. Auch ergibt sich die interessante Thatsache, dass beim sofortigen Erhitzen die Verluste weit grösser sind, wenn die Kalilauge concentrirter ist, als unter ganz gleichen Umständen mit einer verdünnten Lauge.

Es kommt also auf den langsamen Verlauf der Reaction an und eine längere Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur, bevor man zur Destillation schreitet, ist unter allen Umständen räthlich und dann liegt die zweckmässige Concentration der Kalilauge in weiteren Grenzen, als man anzunehmen geneigt ist, wenn auch gewisse Grenzen nicht überschritten werden dürfen. Der von mancher Seite erhobene Vorwurf, dass die Destillation leicht zu Verlusten führe, ist unbegründet, wenn unter Einhaltung der angegebenen Vorsichtsmassregeln gearbeitet wird; im entgegengesetzten Fall ist der Vorwurf ganz gerechtfertigt.

Es ist wohl kein Zweifel, dass es am zweckmässigsten und bequemsten ist, das entweichende Ammoniak in Normalschwefelsäure aufzufangen und den ungesättigten Rest der letzteren durch Titriren mit Normalnatronlauge (gegen Ende mit Zehntelnatron)

zu ermitteln. Von den anderen Bestimmungsarten ist man mit Recht abgegangen (wie z. B. Bestimmung als Ammoniumplatinchlorid).

---

Zur Beantwortung der Frage über die Anwendbarkeit und Brauchbarkeit des platinirten Zinkes, Aluminium, Zink-Eisenmischung stellte ich folgende Versuche an, wobei ich mich ganz jenes Apparates und Verfahrens bediente, wie p. 42, wo die Versuche mit Zink-Eisen beschrieben sind.

Versuche mit platinirtem Zink (nach Schulze, p. 37).

*a*) Salpeter 0·2681; Normalnatron 7·42 C. C. (vorgeschlagen 10 C. C. Normalschwefelsäure); gefunden 0·2608 Salpeter. — Verlust 0·0070 gr. Salpeter.

*b*) Salpeter 0·2386; Normalnatron 7·70 C. C.; gefunden 0·2345 Salpeter. — Verlust 0·0041 gr. Salpeter.

*c*) Salpeter 0·2546; Natronlauge 7·59; gefunden 0·2436 Salpeter. — Verlust 0·0110 gr. Salpeter.

*d*) Salpeter 0·2238; Natronlauge 7·85 C. C.; gefunden Salpeter 0·2174. — Verlust 0·0064 gr. Salpeter.

Die Einwirkung der Kalilauge liess ich 2—3 Stunden lang in der Kälte vor sich gehen und destillirte dann das Ammon im Luftstrome ab

Bei *a* und *b* hatte die Kalilauge die Dichte 1·15, bei *c* und *d* 1·3 spec. Gew. In beiden Fällen sind die Verluste bedeutend und würden beim sofortigen Erwärmen der Mischung noch um vieles grösser werden; platinirtes Zink ist also durchaus nicht zu empfehlen.

Schulze selbst gab das platinirte Zink zu diesem Zwecke auf und schloss sich Harcourt an, der ebenfalls die Vorzüge der Zink-Eisenmischung hervorhob.

Versuche mit Aluminium. Dasselbe wurde in Form von Feilspähnen angewendet.

*e*) Salpeter 0.2254; Normalnatron 7·79 C. C. (vorgeschlagen 10 C. C. Normal-Schwefelsäure) gefunden 0·2234 Salpeter. — Verlust 0·0020 gr. Salpeter.

*f*) Salpeter 0·2611; Natronlauge 7·43 C. C; gefunden 0·2598 Salpeter. — Verlust 0·0013 Salpeter.

*g*) Salpeter 0·1679; Natronlauge 8·34 C. C.; gefunden 0·1668 gr. Salpeter. — Verlust 0·0011 gr. Salpeter,

Zu diesen Versuchen wurde etwa $^1/_2$ gr. Aluminiumfeile genommen und Kalilauge von dem spec. Gew. 1·15. Die Zahlen zeigen, dass die Ueberführung der Salpetersäure in kalischer Lösung durch Aluminium ebenso vollständig geschieht, wie durch Zink-Eisen, ohne jedoch sonst wie erhebliche Vortheile mit sich zu bringen, welche ein etwaiges Vorziehen des Aluminiums zu unserem Zweck vor dem viel leichter zugänglichen Zink und Eisen rechtfertigen würden.

Weingeistige Kalilauge wurde an Stelle der wässerigen wegen des Schäumens der letzteren angewendet (vergl. p. 38). Wenn ich also diesen Uebelstand beseitigte, in so weit er störend war, so entfällt damit der Grund zur Anwendung des Weingeistes.

Ich machte trotzdem mehrere Analysen von chemisch reinem Salpeter und bediente mich dabei des Hager'schen compendiösen Apparates. Eine kleine Aenderung in der Gasentwicklungsröhre schien mir geboten, um das beim Hager'schen Apparat leicht mögliche Ueberreissen von Kalilauge zu vermeiden: Das Gasentwicklungsrohr war nicht nur an seinem absteigenden, sondern auch an seinem ansteigenden Theil zu einer Kugel erweitert. Die letztgenannte Kugel war mit einem lockeren, doch eng anliegenden Bausch von ausgeglühtem Asbest gefüllt, um mitgerissene Kalilauge zurückzuhalten. — Im Uebrigen arbeitete ich ganz nach Hager's Vorschrift (s. p. 39) und erhielt recht gute Resultate.

*a*) Salpeter 0·3492; 10 C. C. Normal-Schwefelsäure vorgeschlagen, verbrauchte Normal-Natronlauge 6·59 C C.; gefunden 0·3448 Salpeter. — Verlust 0·0044 gr. Salpeter.

*b*) Salpeter 0·3243; Natronlauge 6·82 C. C.; gefunden Salpeter 0·3215. — Verlust 0·0028 gr. Salpeter.

*c*) Salpeter 0·3558; Natronlauge 6·54 C. C.; gefunden Salpeter 0·3498. — Verlust 0·0060 gr. Salpeter.

Die Resultate stehen zwar an Genauigkeit hinter jenen bei Anwendung von wässerigem Kali und Destillation im Luftstrom zurück, aber die Analyse ist rascher durchzuführen, ein Vortheil, der, wo es weniger auf sehr genaue als rasche Vollendung ankommt, nicht zu unterschätzen ist.

Es ist eine merkwürdige Erscheinung, dass das rasche Verlaufen der Reaction bei erhöhter Temperatur in diesem Falle nicht so nachtheilig einwirkt, wie bei Anwendung von wässeriger Lauge. Der Weingeist scheint nicht blos indifferent, wie bis jetzt angenommen wird, durch Erniedrigung des Siedepunktes und Vermeiden des Schäumens zu wirken, sondern es scheint eine vorübergehende Amminbildung stattzufinden und dadurch die Reaction glatter zu verlaufen.

Ich muss schliesslich, meine oben ausgesprochene Beobachtung wiederholend, erwähnen, dass das Princip jener Methoden, welche sich auf Ueberführung der Salpetersäure in Ammon gründen, vollkommen richtig ist und alle Angriffe darauf völlig unbegründet sind, dass aber bei Ausserachtlassung der nothwendigen Vorsichtsmassregeln, die ich genau bestimmt habe, die Methoden unzulängliche Resultate geben, welche zu irrigen Schlüssen Veranlassung gegeben haben; hält man aber diese Bedingungen ein, dann liefert die Methode ganz treffliche Resultate, welche hinter den genauesten Methoden der Salpetersäurebestimmung in keiner Richtung zurückstehen.

# Inhalt:


Seite

Vorwort . . . . . 3
Historischer Ueberblick . . . . . 5
Eintheilung der Methoden der Salpetersäurebestimmung in Gruppen . . . 6
I. Gruppe der Methoden . . . . . 7
A. Methoden, welche auf der Oxydation von Eisenoxydul beruhen . . . 7
a) Das Nitrat wird durch überschüssiges Eisenoxydulsalz zersetzt und das noch unzersetzte Eisenoxydul bestimmt . . . . . 8
b) Das Nitrat wird durch überschüssiges Eisenoxydulsalz zersetzt und das Eisenoxyd bestimmt . . . . . 17
c) Die Salpetersäure wird durch Titriren mit einer Eisenoxydullösung bestimmt . . . . . 19
B. Die Salpetersäure wird aus der Menge des zu Chromsäure oxydirten Chromoxydes bestimmt . . . . . 22
II. Gruppe der Methoden . . . . . 26
A. Methoden, welche sich auf die Ueberführung der Salpetersäure in Stickoxyd gründen . . . . . 26
1. Das Nitrat wird durch Eisenchlorür zersetzt . . . . . 27
a) Die Salpetersäure wird zu Stickoxyd reducirt und dieses wieder in Salpetersäure übergeführt . . . . . 27
b) Das entwickelte Stickoxyd wird als solches gemessen . . . . 32
2. Das Nitrat wird durch Chromoxyd zersetzt . . . . . 34
B. Methoden, welche sich auf die Ueberführung der Salpetersäure in Ammon gründen . . . . . 36